

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS**

**PAR**

**QI LI**

**MISE EN PÂTE DU BOULEAU BLANC PAR  
SOLVOLYSE AVEC RECYCLAGE DE L'ÉTHANOL**

**SEPTEMBRE 1995**

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

À Shuang, mon cher mari, pour son soutien et sa compréhension pendant la préparation du manuscrit.

À mes parents, pour leurs supports et encouragements pendant mes études au Québec.

## **REMERCIEMENTS**

Dans un premier temps, j'aimerais exprimer de sincères remerciements à ma directrice de recherche, Dr. Rubie Chen-Lo pour son support et ses conseils. Elle m'a donné toute l'aide nécessaire à la réalisation de ce projet.

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel du Centre de recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour leur constante collaboration.

Finalement, je voudrais remercier le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada pour sa contribution financière.

## RÉSUMÉ

Bien que la mise en pâte chimique par la procédé de solvolysé ait obtenu depuis de nombreuses années beaucoup de mérite par la haute qualité de la pâte et l'émission de rejets non-polluants par exemple, peu d'usines désirent adopter ce procédé. L'une des raisons majeures est que le coût du solvant organique est beaucoup plus élevé que celui des produits chimiques employés dans un procédé conventionnel. Un remède contre cet obstacle serait la récupération et la réutilisation du solvant, un moyen pouvant amener le procédé de solvolysé à être rentable. Les objectifs du présent travail visent donc à étudier la récupération de la liqueur usée et du solvant, ainsi que l'effet d'utilisation du solvant récupéré sur la qualité de la pâte produite. Tout d'abord, les travaux expérimentaux ont fait appel à la réalisation de la cuisson des copeaux de bouleau blanc avec une liqueur alcaline qui se compose de solution aqueuse d'éthanol dénaturé, aux conditions établies dans une étude antérieure (1). Soit environ 85% de l'alcool employé initialement a été récupéré aisément par l'évaporation instantanée de la liqueur usée pendant le soufflage du système à la fin de la cuisson; l'autre partie d'alcool retenue dans la liqueur noire résiduaire pouvait être récupérée davantage par la distillation de cette dernière. La liqueur noire a été caractérisée relativement à des propriétés physiques et calorifiques. La lignine extraite était non-soluble dans l'eau et pouvait être séparée par centrifuge. La valeur calorifique des solides dissous dans la liqueur usée se situe entre 4620 et 6680 cal/g, dépendant de la provenance de la récupération, soit la liqueur noire, la lie de centrifuge et le résidu de distillation de l'alcool récupéré du soufflage; cette différence devrait être reconnue dans le bilan d'énergie lorsque la liqueur usée sera utilisée comme combustible d'une chaudière de récupération. De l'alcool récupéré par évaporation instantanée était réutilisé dans la préparation de la liqueur de cuisson, et la pâte ainsi produite était comparée à celle obtenue avec l'éthanol dénaturé frais. La comparaison a démontré que l'alcool récupéré n'affectait pas le rendement de la cuisson

et la plupart des propriétés mécaniques de la pâte, sauf l'indice de déchirure et la blancheur dont des diminutions ont été observées. De plus, le degré de délignification (exprimé par le nombre de kappa de la pâte) a subi une diminution d'importance, ceci était dû à l'alcool récupéré qui a une capacité plus faible un pouvoir inférieur à briser des liaisons entre les groupes chromophoriques (lignines) et les celluloses, et donc les enlevait avec moins d'efficacité. Une étude préliminaire sur le blanchiment a fait voir que la blancheur de la pâte pouvait atteindre un niveau de 81% avec la séquence (C/D)EDED et 73% avec CEDED, et un gain de blancheur à l'ordre de 20 - 25 points a été observé lors du blanchiment au peroxyde à 2-stades (PP). Il n'y a pas eu de variations significatives des résultats des blanchiments entre les pâtes, soit celle obtenue avec l'éthanol frais et celle obtenue avec l'alcool récupéré. En somme, le recyclage du solvant organique du procédé de mise en pâte par solvolysé est réalisable, rendant ce procédé comme un alternatif potentiel du procédé conventionnel, surtout en vue de la protection de l'environnement.

**Mot clés:** Pâte de solvolysé. Pâte d'organosolv. Éthanol. Bouleau. Récupération de solvant. Liqueur noire. Valeur calorifique. Blanchiment.

## TABLE DE MATIÈRES

	pages
REMERCIEMENTS .....	i
RÉSUMÉ .....	ii
TABLE DES MATIÈRES .....	iv
LISTE DES TABLEAUX .....	vii
LISTE DES FIGURES .....	viii
NOMENCLATURE ET ABRÉVIATIONS .....	x
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 2 RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE .....	3
2.1 Matière primaire - Bouleau blanc .....	3
2.1.1 Caractéristiques de l'arbre .....	3
2.1.2 Habitat naturel .....	3
2.1.3 Disponibilité du bouleau .....	4
2.1.4 Composition physique du bois .....	5
2.1.5 Composition chimique du bois .....	7
2.2 Procédés de la mise en pâte par solvolysé .....	7
2.2.1 Généralités .....	7
2.2.2 Historique de la mise en pâte d'organosolv .....	8
2.2.3 Fondement de la mise en pâte avec organosolv .....	10
2.2.4 Procédés commerciaux en Allemagne et au Canada .....	12
2.3 Liqueur usée .....	13
2.3.1 Généralités .....	14
2.3.2 Propriétés d'alcools .....	15

2.3.2.1 Propriétés chimiques .....	15
2.3.2.2 Propriétés physiques.....	17
2.4 Réactions chimiques de la cellulose et de la lignine .....	24
2.4.1 Réactions de la lignine .....	26
2.4.2 Réactions de la cellulose et d'hémicellulose.....	29
2.4.3 Réactions "peeling" et "stopping".....	31
2.4.4 Réactions de condensation de lignine .....	33
<b>CHAPITRE 3 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE .....</b>	<b>35</b>
3.1 Plan expérimental .....	35
3.2 Procédure .....	35
3.3 Appareils .....	38
3.4 Préparation des matières .....	39
3.4.1 Copeaux .....	39
3.4.2 Produits chimiques .....	39
3.4.3 Liqueur de la cuisson.....	40
3.5 Cuisson.....	40
3.5.1 Traitement après la cuisson .....	41
3.6 Analyses de la liqueur usée et de l'éthanol .....	42
3.7 Blanchiment .....	43
3.7.1 Prétraitement de la pâte .....	43
3.7.2 Les méthodes et les conditions de blanchiment.....	44
3.7.3 La fabrication des feuilles, la lecture de la blancheur et de l'opacité.....	47
<b>CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>48</b>
4.1 Caractérisation de la liqueur usée .....	48
4.2 Caractéristiques de la pâte.....	58
4.2.1 L'indice d'éclatement .....	59
4.2.2 Longueur de rupture.....	62



4.2.3	Indice de déchirure .....	64
4.2.4	Blancheur .....	66
4.2.5	Opacité .....	68
4.3	Blanchiment .....	70
 <b>CHAPITRE 5 CONCLUSION</b> .....		<b>74</b>
 <b>RÉFÉRENCES</b> .....		<b>76</b>

## LISTE DES TABLEAUX

	Pages
2.1 Principales cellules du bouleau blanc et leurs dimensions .....	6
2.2 Principale composition chimique du bois de bouleau .....	7
2.3 Procédés de la mise en pâte par solvolysé .....	9
2.4 Effet du groupe d'hydroxyde en densité apparente .....	20
2.5 Changement de la densité spécifique des alcools par rapport à la température .....	21
2.6 Présentation de la chaleur de la combustion des alcools .....	21
2.7 Pourcentage d'unités phénylpropanes de la lignine de bouleau .....	29
3.1 Conditions de cuisson .....	40
3.2 Normes utilisées pour les divers essais effectués sur les pâtes .....	42
3.3 Méthodes d'analyse .....	43
3.4 Conditions de blanchiment à (C/D)EDED .....	45
3.5 Conditions de blanchiment à CEDED .....	46
3.6 Conditions de blanchiment à PP .....	47
4.1 Liqueurs avant et après la cuisson .....	49
4.2 Résultats d'analyse de la liqueur usée .....	54
4.3 Codification des échantillons .....	59
4.4 Caractéristiques des pâtes blanchies à (C/D)EDED .....	70
4.5 Caractéristiques des pâtes blanchies à CEDED.....	71
4.6 Caractéristiques des pâtes blanchies à PP .....	72

## LISTES DES FIGURES

	Page
2.1 Distribution du bouleau à papier (Canada) .....	4
2.2 Distribution des essences au Québec .....	5
2.3 Densité spécifique des alcools homologues de type mono- et dihydrique ....	19
2.4 Densité spécifique d'alcools de butyle en fonction de structure .....	20
2.5 Point d'ébullition d'homologues alcools de mono- et dihydrique .....	23
2.6 Spectre infrarouge de l'alcool n-butyle .....	25
2.7 Modèles des lignines .....	27
2.8 Structure prééminente de la lignine dans le bois .....	28
2.9 Clivages de $\beta$ -aryl-éther du modèle de la lignine dans les réactions de soda et de kraft .....	30
2.10 Réaction de "peeling" .....	32
2.11 Réaction de "stopping" .....	32
2.12 Exemples de la réactions de condensation de la lignine .....	34
3.1 Schéma de mise en pâte par solvolysé avec recyclage de l'éthanol .....	36
3.2 Équipement de distillation .....	37
3.3 Système de cuisson .....	41
4.1 Spectres infrarouges de l'alcool éthylique frais et de l'alcool récupéré.....	50
4.2 Mouvements des liaisons en cisaillement et en rotation dans la molécule d'éthanol .....	51
4.3 Viscosité de la liqueur noire versus la température.....	54
4.4 Pourcentage des éléments dans la liqueur noire .....	56
4.5 Valeurs calorifiques des trois échantillons de solides dissous .....	57
4.6 Indice d'égouttage des pâtes en fonction du nombre des révolutions (PFI). .....	60

	du nombre des révolutions(PFI) .....	61
4.8	Longueur de rupture des pâtes en fonction du nombre des révolutions (PFI). ....	63
4.9	Indice de déchirure des pâtes en fonction du nombre des révolutions (PFI). ....	65
4.10	Blancheur des pâtes en fonction du nombre des révolutions (PFI).. ....	67
4.11	Opacité des pâtes en fonction du nombre des révolutions (PFI). ....	69

## NOMENCLATURE ET ABRÉVIATIONS

ACPP	Association Canadienne des pâtes et papiers
TAPPI	Technical association of the pulp and paper industry
C.S.F.	Indice d'égouttage de la pâte en ml (Canadian Standard Freeness)
C	Chloruration
C/D	Mélange agent principal le chlore
E	Extraction
D	Bioxyde de chlore
DPTA	sel penta sodique de l'acide diéthylène-triamine penta-acétique
P	Peroxyde d'hydrogène
β-o-4	liaison éther en position β du carbone 4

## **CHAPITRE 1**

### **INTRODUCTION**

Récemment, la mise en pâte chimique par le procédé d'organosolv ( ou de solvolysé) a attiré de plus en plus l'attention, d'une part par sa pratique potentielle en vue d'augmenter la capacité de production de la pâte, et d'autre part en particulier par ses avantages reliés à la protection de l'environnement. Ce qui explique le développement au cours de la dernière décennie des procédés commerciaux, qui se différencient les uns des autres en mécanisme de délignification, c'est plutôt la préoccupation de l'environnement. Jusqu'à maintenant, il y a deux usines de pâte d'organosolv à l'échelle commerciale, l'une se trouve au Canada, et l'autre, en Allemagne.

Bien que la mise en pâte par solvolysé ait démontré beaucoup d'avantages, entre autres, l'émission non-polluante, peu d'usines désirent adopter ce procédé. Une des raisons majeures est que le prix du solvant est encore beaucoup plus élevé que celui des produits chimiques employés dans un procédé conventionnel. Autrement dit, le procédé de solvolysé occasionne un coût de production supérieur à celui du procédé conventionnel.

Comment peut-on surmonter cet obstacle du procédé solvolysé tout en gardant ses mérites? La réponse s'appuie sur la recherche d'un moyen qui pourrait diminuer le coût du procédé. La première solution plausible est de récupérer et réutiliser le solvant organique du procédé, et la seconde vise à trouver un autre solvant organique moins dispendieux que celui utilisé dans le procédé conventionnel, notamment l'eau, mais celle-ci semble difficile de se réaliser parce que jusqu'au moment, on n'a pas encore découvert un solvant qui coûte moins cher que l'eau.

Il est donc essentiel de mieux comprendre tant le moyen de récupération de la liqueur usée que l'effet de l'utilisation du solvant organique récupéré sur la qualité de la pâte ainsi produite. Le présent travail a pour but de démontrer que l'objectif de récupérer et de réutiliser de l'éthanol qui constitue le milieu de cuisson pour produire la pâte de bouleau blanc.

La cuisson effectuée sera basée sur les résultats d'un travail antérieur(1) de notre Centre de recherche en pâtes et papiers. La liqueur usée ainsi que l'éthanol récupéré à partir de celle-ci seront caractérisés afin de fournir des données utiles relatives à la conception du système de récupération. La pâte obtenue avec de l'éthanol récupéré sera comparée à celle produite avec de l'éthanol frais par rapport aux propriétés physiques et optiques, ainsi qu'à la réponse au blanchiment.

Dans ce mémoire, on trouve au prochain chapitre une recherche bibliographique relative à la présente étude. Le plan expérimental, les appareils utilisés et les procédures des travaux de laboratoires seront décrits au chapitre 3. Les résultats et la discussion sont présentés au chapitre 4, et le dernier chapitre sera consacré aux conclusions générales.

## **CHAPITRE 2**

### **RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **2.1 Matière Première - Bouleau blanc**

##### **2.1.1 Caractéristiques de l'arbre**

Le bouleau blanc (*Betula papyrifera* Marsh) est une essence à port variable dont il existe plusieurs variétés connues. Le tronc de l'arbre est souvent sinueux et grêle. La cime se compose généralement de nombreuses branches ascendantes qui se terminent en bouquets. De dimension moyenne, il peut atteindre 24 m (80 pieds) de hauteur et 0,6 m (2 pieds ) de diamètre (à la hauteur d'épaules) (2).

##### **2.1.2 Habitat naturel**

La distribution du bouleau blanc s'étend presque partout au Canada (voir la figure 2.1)(3). Le bouleau pousse dans des sols fort variés mais il croît davantage en glaise sablonneuse ou en glaise limoneuse bien drainée.

Le bouleau ne supporte pas les espaces ombragés. Il se développe très bien dans les aires rasées par le feu ou coupées à blanc où il forme fréquemment du peuplement pur. Son tronc est recouvert d'une mince couche inflammable et pour cette raison, l'arbre succombe facilement au feu. Il peut se reproduire rapidement par rejet au pied du tronc. De cette façon, le bouleau a pu conserver la place importante qu'il occupe dans les forêts canadiennes.



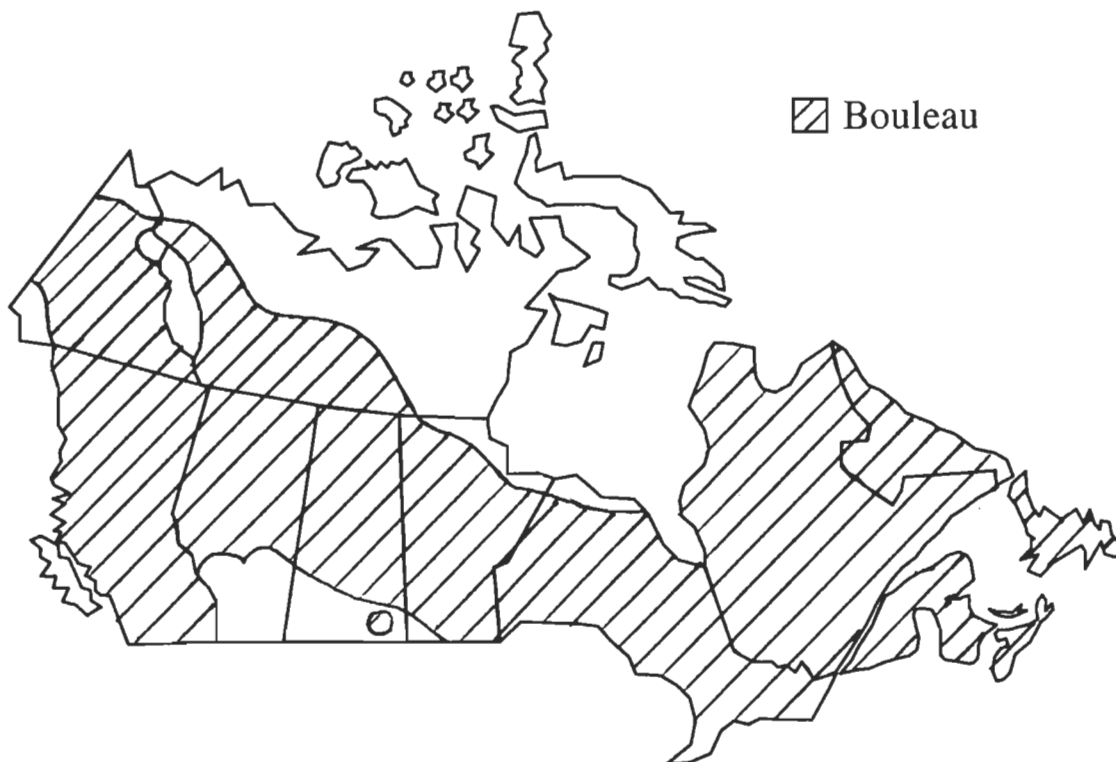


Figure 2.1 Distribution du bouleau à papier (Canada) (3)

### 2.1.3 Disponibilité du bouleau

Selon l'inventaire du territoire de la forêt commerciale au Québec, l'essence feuillue la plus répandue est le bouleau blanc avec 9,9% du volume marchand brut(4). La figure 2.2 illustre la distribution des essences au Québec. Il faut cependant spécifier, dans un premier temps, que la forêt commerciale au Québec comprend la forêt publique fédérale, la forêt publique provinciale et la forêt privée. Dans un second temps, le

volume marchand brut est constitué du volume ligneux formé de tronc et de branches de 9 cm et plus au bout fin(incluant l'écorce).

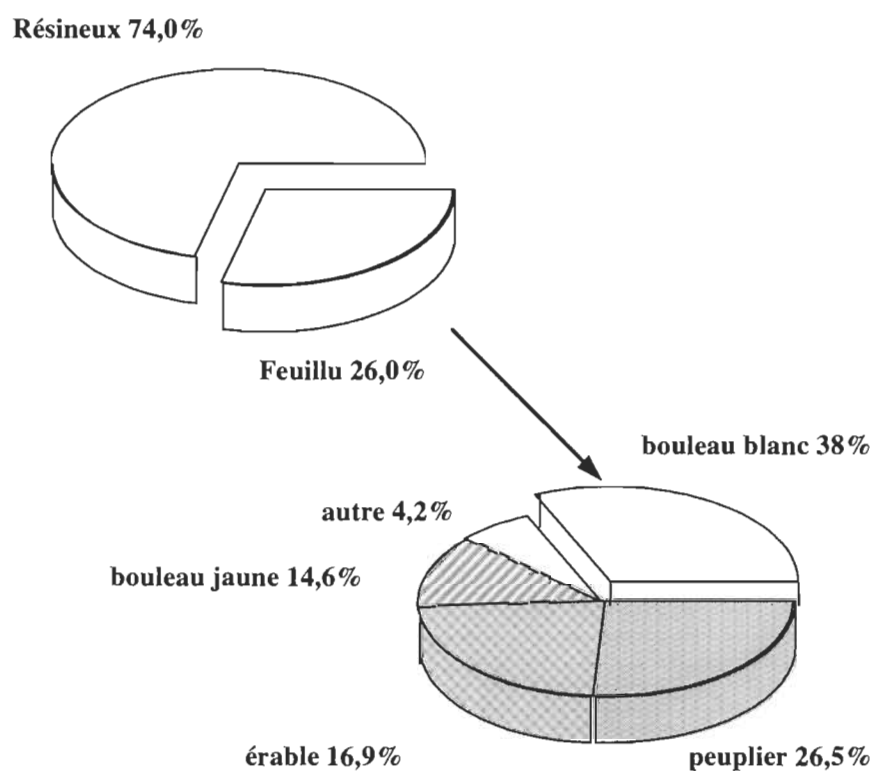


Figure 2.2: Distribution des essences au Québec

#### 2.1.4 Composition physique du bois

Le bois de bouleau blanc est caractérisé par une densité d'environ 0,53 g/cm<sup>3</sup>, supérieure à celle du sapin et de l'épinette ( 0,35 - 0,40 g/cm<sup>3</sup> ). La différence de densité représente une économie potentielle au niveau de la composition du bois; avec un

rendement égal, le bouleau peut produire de 25% à 30% plus de pâte par mètre cube que les essences résineuses(5).

**Tableau 2.1: Principales cellules du bouleau blanc et leurs dimensions (5)**

	<u>Cellules</u>		
	Fibre	Vaisseau	Parenchyme
Longueur des fibres, L (mm)	1,5	1,0	0,12
Diamètre, D ( $\mu\text{m}$ )	20	65	12
Facteur L/D	70	15	10
Épaisseur de paroi ( $\mu\text{m}$ )	3,8	2,7	1,0
Portion (%)	76	11	13

Le tableau 2.1 résume les dimensions des cellules principales du bouleau blanc. On trouve que le bois du bouleau blanc se compose en volume 76% de fibres, 11% d'éléments de vaisseaux et 13% de cellules de parenchyme. La longueur moyenne des fibres du bouleau est peu comparable aux trachéides des résineux, puisqu'elle n'a que 1,5 mm tandis que les trachéides des résineux ont une longueur de 3,5 mm (plus de deux fois) (5,6).

Le diamètre des fibres du bouleau se situe à 20  $\mu\text{m}$  tandis que celui des trachéides des résineux est d'environ 35  $\mu\text{m}$ . Le rapport longueur / diamètre (L/D) est plus important pour les résineux (L/D = 100) que pour le bouleau (L/D = 70), ce qui signifie que les fibres des résineux sont plus éclaircies que celles du bouleau.

De même, l'épaisseur de parois de fibres du bouleau se distingue de celle des résineux; le bouleau se caractérise par une épaisseur de paroi de 3,8  $\mu\text{m}$  tandis que celle des résineux n'a que 1,5  $\mu\text{m}$ .

Dans un procédé de mise en pâte chimique, ces différences ont des conséquences importantes sur les propriétés papetières des pâtes.

#### 2.1.5 Composition chimique du bois

La composition chimique et la structure du bois influencent fortement l'imprégnation de produits chimiques lors du traitement.

Tableau 2.2: Principale composition chimique du bois de bouleau(7,8)

	%
Cellulose	41,0
Hémicellulose	27,3
Lignine	18,5

En tant que bois feuillu, le bouleau contient moins que 20% de lignine, tel que mentionné dans le tableau 2.2. Par contre, la concentration de la lignine est relativement supérieure dans la lamelle moyenne, comparativement aux résineux, mais inférieure dans la paroi cellulaire avec une zone de transition plus claire.

## 2.2 **Procédés de la mise en pâte par solvolysé**

### 2.2.1 Généralités

Dans les procédés de délignification, lorsque la liqueur de traitement est incorporée avec des solvants organiques, on l'appelle habituellement le procédé de solvolysé ou le procédé d'organosolv (8-10). Depuis 1980, la mise en pâte par solvolysé

s'est développée beaucoup et intéresse de plus en plus le monde de l'industrie papetière grâce au mérite qu'on lui attribue comme un procédé "non-polluant". Une étude exhaustive bibliographique se trouve dans un article de Hergert et Pye(12).

Selon les produits organiques utilisés, les procédés par solvolysse peuvent se classer en quatre groupes, tels que résumés au tableau 2.3.

### 2.2.2 Historique de la mise en pâte d'organosolv

Au cours des dernières années, il y a une augmentation substantielle des activités de recherche et de développement sur la mise en pâte chimique par le procédé d'organosolv. Étant nommé explicitement, la délignification de ce procédé se produit dans des milieux à base de solvant organique, et se distingue des procédés conventionnels dont le milieu aqueux à base inorganique est strictement pratiqué.

La séparation de la lignine du bois par une méthode d'organosolv à l'aide d'un mélange d'alcool-eau a été proposée pour la première fois par Kleinert et Tayanthal (34) en 1932. Depuis lors, Kleinert avait poursuivi l'étude sur le même sujet, et parmi ses nombreux brevets et publications, le brevet accordé en 1971 donne une description détaillée sur un procédé de mise en pâte par solvolysse (11,35). Bien qu'un grand nombre de procédés d'organosolv aient été examinés partout à travers le monde concernant les différents solvants et agents de cuisson, les procédés ne restaient que sujets d'étude académique avant 1980 (36) à la suite d'une évaluation faite par Rydholm. Il a critiqué que "le coût du solvant dont la perte est inévitable rend les procédés peu attrayants à l'industrie, surtout ils n'offrent en général pas d'avantage sur les procédés conventionnels, ni au point de vue du rendement ni au point de vue de la qualité de la pâte" (37).

Plus d'une décennie d'inactivité sur la mise en pâte d'organosolv s'était passée,

Tableau 2.3 Procédés de la mise en pâte par solvolysé

Type de produit organique		Remarques	Procédés	Réf.
Alcool	Méthanol	Bois feuillus. Nombre de kappa: environ 30.	Organocell	12-15
		Produits chimiques de cuisson: sulfite de sodium; hydroxide de sodium; anthraquinone.	ASAM	16-20
	Éthanol	Bois feuillus; certain plantes annuelles Nombre de kappa: 70-80.	Alcell	21-27
Ester		Bois feuillus; bois résineux. Liqueur de cuisson: eau: solvant = 1:1 (en volume). Solvant: acétate d'éthylène; acide acétique.	Biodyne	28
Phénol		Bois feuillus; bois résineux; pailles. Liqueur de cuisson: eau:solvant = 2:8 (en volume). Solvant: phénol; crésol.	Batelle.	29
Acide		Bois feuillus; bois résineux. Nombre de kappa: 8 - 11 pour le bois feuillu; 19 - 21 pour le bois résineux. Liqueur de cuisson: 93% d'acide acétique et 0,5 - 3,0 % d'acide hydrochlorique.	Acetosolv	30-32

après l'évaluation de Rydholm. Le choc pétrolier au milieu des années 70 a incité de nouveau un grand nombre d'études sur le bois. Cette fois-là le bois devenait le matériel premier potentiel pour des produits chimiques et des combustibles liquides qui étaient indépendants du prix de pétrole montant énormément. L'hydrolyse de la cellulose du bois ou des mannanes pouvait produire des sucres qui à leur tour pouvaient être transformés par fermentation en éthanol, un combustible liquide. Afin d'améliorer le rendement de l'éthanol et le taux de transformation pour que le procédé fût attrayant cinétiquement, une délignification avant l'hydrolyse enzymatique du bois était exigée comme dans le cas de la préparation de la pâte de rayonne. Par conséquent, les procédés visant à la production du combustible liquide du bois entraînaient inévitablement la délignification par diverses méthodes.

### 2.2.3 Fondements de la mise en pâte avec organosolv

Le bois, comme il est bien connu, consiste d'un mélange de 42-52% de cellulose (38), un polymère avec un poids moléculaire de 1,6-2,4 million daltons, 25-32% d'hémicelluloses basées essentiellement de xylose, mannose et galactose à un poids moléculaire de 15-20000 daltons, et 20-30% de lignine, un polymère d'aromate à trois dimensions avec le poids moléculaire apparent infini. La lignine est enchaînée en covalence avec le xylène dans le cas des bois feuillus et avec le galactoglucomannane dans les résineux. Même si elle est mécaniquement clavetée à un poids moléculaire relativement bas, la lignine n'est pas soluble dans l'eau. Par conséquent, tous les procédés commerciaux de mise en pâte, où la délignification se fait dans le milieu d'eau, exigent que:

- (a) l'alcali fort et les ions hydrosulfides brisent des liaisons d'éther phénolique entre la lignine et la cellulose et forment les produits du phénolate qui sont alcali-solubles (i.e. procédé kraft) (39); ou
- (b) les groupes d'alpha-hydroxyle et d'éther soient sulfonés par dioxyde de soufre et les ions bisulfite et transformés en lignosulfonates eau-solubles (i.e. procédé au sulfite).

Dans l'un ou l'autre cas, telles lignines sont hautement changées sur le plan chimique par rapport à leur structure originale. D'ailleurs, la cellulose est réduite à environ un dixième de son poids moléculaire original, idéalement, la récupération ne dépasse pas 75% du taux original de la cellulose présente dans le bois. Les hémicelluloses sont plus souvent hydrolysées ou dégradées et sont solubles dans l'eau, donc elles ne peuvent pas être rapportées dans les formes utilisables (40).

Éviter la destruction moléculaire produit pendant un processus commercial a été la préoccupation majeure des scientifiques. Ils ont espéré trouver des procédures améliorées de séparation qui conserveraient 50-60% de substance du bois détruite dans le processus de la mise en pâte et la récupéreraient dans une forme utilisable. L'approche la plus prometteuse a été l'extraction avec les solvants polaires organiques, parce que la lignine, une fois coupée dans le cadre de 2000-5000 daltons, devient soluble dans le solvant sans intervention des dérivés.

A la fin des années 1970 et au début des années 1980, bien que le travail ait visé principalement à la délignification du bois par le procédé organosolv, suivie de la conversion des carbohydrates en alcool (41), la recherche est maintenant essentiellement dirigée vers la production de la pâte de qualité avec un rendement plus élevé que le processus commercial à base de l'eau. Ce qui rend les techniques d'organosolv intéressantes, c'est qu'elles peuvent éviter des émissions odorantes ou de l'effluent toxique(42). La raison de ce changement dans l'orientation de la recherche a été entièrement économique. Le profit de la vente des pâtes ou du papier est considérablement plus grand que le coût du méthanol ou de l'éthanol qui peut être dérivé, à un coût minime, du gaz naturel ou de la fermentation d'amidon ou de saccharose.

En fait, beaucoup de travaux récents sur la pâte d'organosolv ont retenu l'attention de la presse technique(12). En général, des usines odeur-libre sont demandées dans l'industrie papetière. Elles vont dans la direction des préoccupations de l'environnement. Avec optimisme, le processus de la pâte d'organosolv peut répondre aux exigences à cet égard, mais la construction du processus se fait selon



l'envergure commerciale des usines, elles doit respecter les exigences formulées dans les enquêtes du R & D (43).

#### 2.2.4 Procédés commerciaux en Allemagne et au Canada

Depuis 1987, la société Organocell GmbH produit cinq tonnes de pâte par jour à son usine-pilote dans la banlieue de Munich en Allemagne (16). La pâte de sapin Organocell fabriquée à l'usine-pilote est de qualité comparable avec celle de la pâte kraft de résineux. La pâte a un indice de déchirure de  $16,5 \text{ mNm}^2/\text{g}$  et une longueur de rupture de  $80 \text{ kN/g}$  avec un indice d'égouttage de  $425 \text{ ml CSF}$ . Une usine à l'échelle commerciale d'une capacité de 150 000 tonnes par an a été installée à Kelheim, Allemagne, et commençait son fonctionnement en 1992 (44)

Quant à la liqueur noire, le procédé d'Organocell procède un système de récupération. La liqueur noire du lessiveur est traitée dans l'évaporateur instantané. Pendant l'évaporation, le méthanol est séparé d'avec la liqueur noire. Il est accumulé et réutilisé comme la liqueur de cuisson(45).

Aucune vapeur fraîche d'eau n'est ajoutée pour le chauffage au système de l'évaporation qui sépare le méthanol de la liqueur noire. Le système compte uniquement sur la capacité de la chaleur de la liqueur provenant du lessiveur. Pour récupérer l'hydroxyde de sodium, la même méthode employée dans le procédé de kraft peut être appliquée.

Une autre usine-pilote à l'échelle commerciale de la société Repap se trouve près de Newcastle, Nouveau Brunswick, Canada, où le processus Alcell est mis en fonction depuis 1989. Il permet de fabriquer 1700 cuissons et de produire plus de 9000 tonnes de pâte par année à partir soit d'une seule espèce, soit des mélanges de feuillus de l'Amérique du Nord.

Selon la documentation consultée, le procédé Alcell conserve tous les avantages considérables de la technologie de pâte chimique. Ainsi, le processus Alcell permet de:

- (1). Diminuer considérablement l'impact sur l'environnement que la technologie présente, car le processus ne dégage pas d'odeur, réduit l'utilisation de l'eau, les pâtes sont plus faciles à blanchir.
- (2). Conserver et utiliser plus précieusement et complètement la ressource naturelle.

Compte tenu de ces avantages, le processus Alcell offre une excellente perspective à l'industrie dans la commercialisation des produits, d'autant plus que l'industrie doit constamment faire face aux défis de la technologie.

En général, le rendement du procédé de la mise en pâte d'organosolv est élevé que celui du procédé de kraft. La pâte d'organosolv possède de bonnes caractéristiques; ses forces de tension sont aussi élevées que celles de la pâte de kraft, mais son indice d'éclatement est un peu plus bas que celui d'une pâte chimique conventionnelle.

Parmi plusieurs procédés au solvant organique qui ont été étudiés à l'aide d'une unité pilote, les procédés acceptés par les papetiers sont ceux d'Alcell, qui peuvent traiter les bois feuillus et certaines plantes annuelles, tandis que les procédés d'organocell et d'ASAM ne traitent que les bois feuillus (46). Le premier procédé se compose des systèmes pour produire séparément la pâte, la lignine et les sous-produits chimiques (sucre, aniline etc.). Les deux derniers procédés sont équipés d'un système pour le recyclage des produits chimiques de cuisson notamment le NaOH et le  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **2.3 Liqueur usée**

La préoccupation principale pour un système de récupération de la liqueur usée de plusieurs procédés de mise en pâtes est de minimiser, aussi efficacement que

possible, la perte de produits chimiques et par subséquemment utiliser ces produits dans la préparation de la liqueur de cuisson. Elle permet ainsi d'atteindre le but de:

- (1). Réduction du coût de production.
- (2). Protection de l'environnement par contrôler la perte des matières chimiques.

En général, toutes les usines modernes de kraft sont capables de récupérer et de réutiliser approximativement 95% - 97% de ces produits chimiques(47). Si une usine de kraft voulait éventuellement se convertir en procédé de solvolysé, presque toutes les parties du système de récupération pouvaient être en service avec quelques modifications mineures.

Les sections suivantes donnent un aperçu de ce qui distingue le solvant alcoolique de l'eau par leurs natures physiques et chimiques dans le but de fournir des informations valables pour le choix du solvant d'un procédé d'organosolv et aussi pour la conception d'un système adéquat de récupération.

### 2.3.1. Généralités (48)

Dans la mise en pâte d'organosolv alcalin, le processus possède un système de récupération de la liqueur usée. Il traite la liqueur déchargée du lessiveur premièrement dans un évaporateur instantané. Pendant l'évaporation instantanée, le solvant du méthanol ou/et de l'éthanol, retenu dans la liqueur est accumulé et servi comme le médium du chauffage pour l'évaporation subséquente dans un appareil de type au film tombant (49).

Pour la pâte d'organosolv, le solvant tel que la liqueur de cuisson dans le processus doit avoir les propriétés suivantes:

- (1). Grande capacité de dissoudre des parties du bois, telles que l'hémicellulose et la lignine, et de séparer efficacement la cellulose et la lignine.
- (2). Facile d'être purifié par un processus simple comme l'évaporation et la distillation.

(3). Le coût commercial est assez bas et le solvant est abondante.

Jusqu'à maintenant, les solvants essentiels acceptés dans les procédé d'organosolv sont les substances aliphatiques, telles que l'éthanol, le méthanol, le benzène-alcool, le phénol, l'éther et l'acide.

Selon leurs structures chimiques, ils ont les groupes fonctionnels des

“-OH”  
“-O-”  
“-CO-OH”

### 2.3.2 Propriétés des alcools

Les alcools peuvent être définis comme l'oxygène-contient, des composés dérivés de l'hydrocarbure dont les atomes de l'hydrogène sont remplacés par le groupe d'hydroxyle “-OH ” (50).

#### 2.3.2.1. Propriétés chimiques(48)

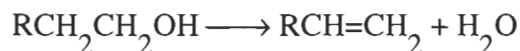
En général, les alcools sont des composés neutres qui ne font pas d'ionisation dans l'eau. En effet, la série de méthanol et d'éthanol de la famille monohydrique ressemble à de l'eau de la même famille, leur combinaison avec du sel inorganique forme l'alcool de cristaalloïde.

L'alcool éthylique est un exemple bien connu, il est un solvant chimique largement utilisé dans le laboratoire. Les propriétés chimiques des alcools sont rattachées essentiellement aux groupes d'hydroxyle et à leur position dans la molécule. Cependant, la nature du radical de l'hydrocarbure et la présence des autres groupes fonctionnels peuvent influencer considérablement les résultats attendus.

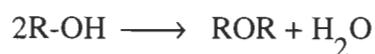
Les réactions caractéristiques des groupes d'hydroxyle sont l'estérification, la déshydratation, la déshydrogénation, l'oxydation, l'addition et le déplacement.

### 1. Déshydratation

La déshydratation d'alcools peut provenir de deux directions; soit par l'intramoléculaire qui produit l'alcène, le départ de l'hydroxyde est catalysé par les acides et les hydratants,



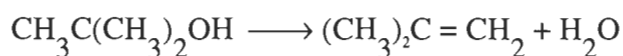
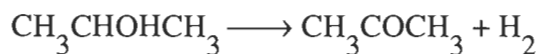
soit par l'intermoléculaire qui forme les éthers,



Une réaction peut former les deux produits mais les conditions peuvent être variables en favorisant un itinéraire plutôt qu'un autre. Le facteur le plus important est la température, avec la plus haute température, la formation d'alcène peut être favorisée. La distillation d'alcools monohydriques avec des agents de déshydratation, tels que le pentoxide de phosphore, l'acide sulfurique, enlèvera une molécule d'eau et formera l'oléfine correspondant.

### 2. Déshydrogénation

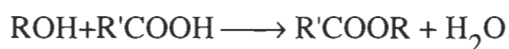
D'une manière semblable, les alcools secondaires forment le cétone, tandis que les alcools tertiaires deviennent l'oléfine:



En général, la réaction de déshydrogénation est endothermique, elle a besoin de la plus haute température pour favoriser l'équilibre.

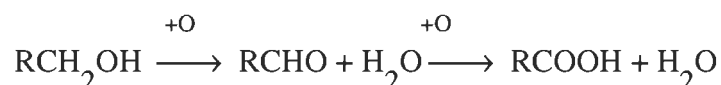
### 3. Réaction d'acide organique

Les alcools réagissent avec les acides organiques et forment l'ester organique et l'eau.



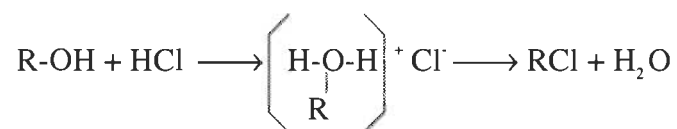
#### 4. Oxydation

L'oxydation a été définie comme un processus dans lequel l'oxygène est introduit ou l'hydrogène est enlevé d'un composé organique au moyen d'un agent oxydant. Les alcools primaires sont transformés en aldéhydes qui peuvent être à leur tour transformés en acides.



#### 5. Déplacement

Le groupe d'hydroxyle d'un alcool peut être remplacé par l'halogène pour former l'halogénure. Plusieurs réactifs peuvent effectuer ce changement, le plus utile est l'halogène-acide.



La réaction d'un alcool avec un halogène-acide provient de la formation et de la décomposition d'un sel d'oxonium.

Ainsi, on peut déduire que les réactions mentionnées ci-dessus existent dans la mise en pâtes et le procédé de récupération où l'éthanol réagit avec la lignine ou avec les polymères du bois et les produits polyholosides, le polyphénol et l'ester etc. Ces produits réagissent entre eux ou avec le solvant. Donc on obtient une composition mélangée de la liqueur usée.

#### 2.3.2.2 Propriétés physiques

##### 1. Forme physique

Les alcools ne se produisent pas à l'état gazeux à température ambiante. De nombreux alcools sont généralement comme des liquides clairs jusqu'en C-12 ou au-delà un solide sans couleur. L'éthanol et le méthanol sont des liquides à température et

pression ambiantes, bien qu'ils possèdent une pression de vapeur due à leurs points d'ébullition faibles. Ils sont incolores ou jaune claire dans le cas de certain éthanol ou méthanol impur. Leur couleur peut être mesurée visuellement.

## 2. Odeur

L'odeur des alcools acycliques plus bas primaires est assez caractéristique et décrite plus spécifiquement comme piquante ou spiritueuse.

## 3. Solubilité

Les alcools sont solubles dans l'eau avec laquelle ils s'associent par des liaisons hydrogénées. La capacité dissolvante des alcools et les propriétés conséquentes de leurs solutions sont rattachées directement à une application industrielle plus importante, à savoir les solvants.

## 4. Densité spécifique

Comme il a été mentionné précédemment, les alcools varient beaucoup dans leurs propriétés chimiques et leur compositions structurales, la littérature fournit pour l'information physique sur mono-, di- et alcools polyhydriques. Cela est évident que les deux structures moléculaires et la composition chimique peuvent exercer leurs effets respectivement sur les propriétés physiques.

La densité de la substance peut être définie comme la masse d'un volume unitaire, et exprimée en unité de gramme par centimètre cube. La densité du liquide et du solide est spécifiée à une température définie habituellement en °C. La gravité relative ou spécifique est la proportion entre la masse de substance et la masse d'un volume d'eau à 3,98 °C, c'est une mesure moins utilisée que la densité.

La densité spécifique pour les séries homologues des alcools fondamentaux saturés normaux est montrée dans la figure 2.3 (48). Une montée graduelle de la densité apparente est remarquée comme l'augmentation du poids moléculaire dans le cas de la série monohydrique; mais une tendance contraire se trouve dans le cas de la série dihydrique. Avec le même nombre d'atome du carbone, la gravité spécifique de l'alcool dihydrique est supérieure à l'alcool monohydrique. À la figure 2.3, la variation de la

gravité spécifique parmi les alcools primaires, secondaires et tertiaires de même poids moléculaire n'est pas déclarée. Cependant, la figure 2.4 (48) indique la diminution de la gravité spécifique qui produit dans la séquence de configuration primaire, secondaire et tertiaire parmi les 4-carbone alcools monohydriques saturés, ordinairement connus comme alcools de butyle.

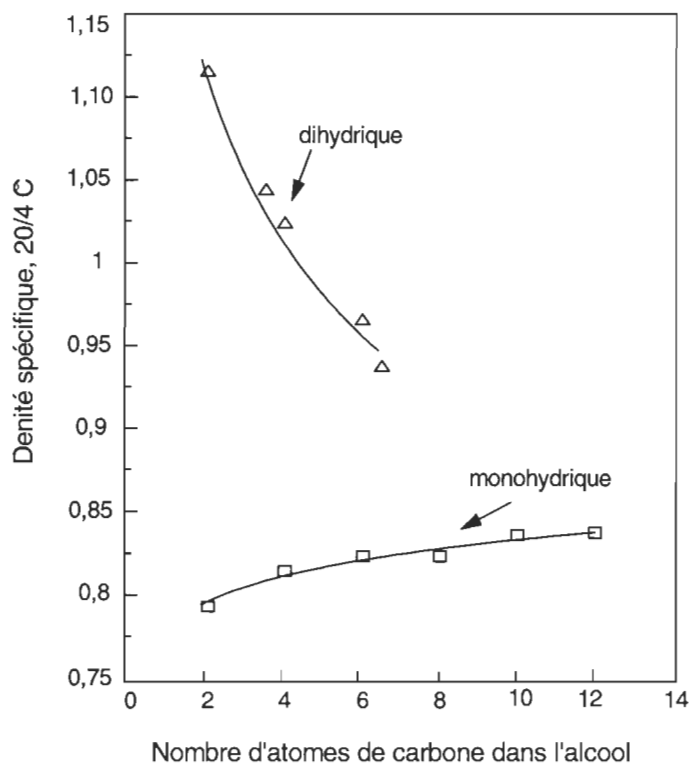


Figure 2.3: Densité spécifique des alcools d'homologues mono- et dihydriques (48).

Le tableau 2.4 indique l'augmentation de la densité apparente en résultant de l'augmentation du nombre de groupes d'hydroxyle.

La variation de la densité spécifique des alcools en fonction de la température peut être évaluée à l'aide du coefficient d'expansion thermique qui est défini comme le changement dans le volume par grade, par rapport au volume à 0 °C. Les données sont disponibles dans la forme de densité spécifique/ $\Delta T$  et sont présentées au tableau 2.5.



Tableau 2.4: Effet du groupe d'hydroxyle en densité apparente

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>	<i>Densité <math>d_4^{20}</math></i>
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,7893
1,2 - Ethanediol	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	1,1155
1,2,3 - Propanetriol	$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$	1,2562
D - Mannitol	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	1,489

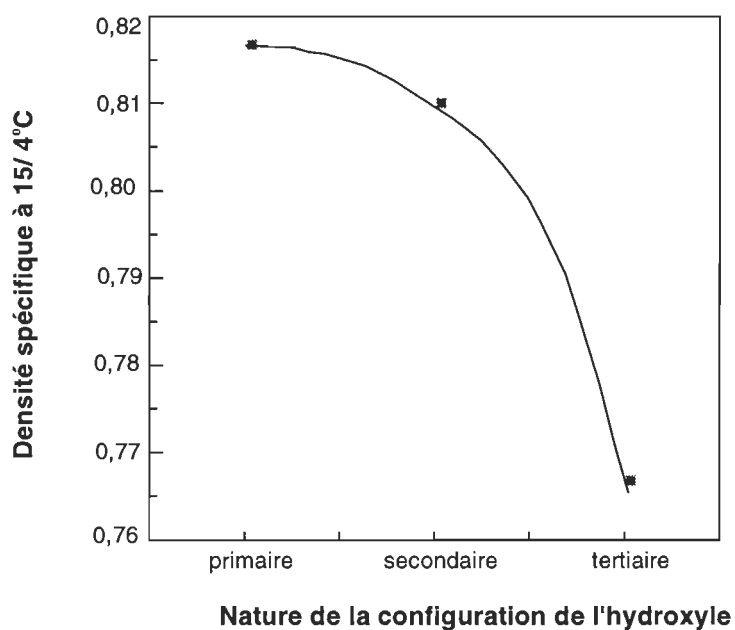


Figure 2.4: Densité spécifique d'alcools de butyle comme une fonction de structure(48).

Tableau 2.5: Changement de la densité spécifique des alcools par rapport à la température (48)

<i>Alcool</i>	$\Delta SpGr/\Delta T / ^\circ C$
Méthanol	0,00094
Éthanol	0,00086
1-Propanol	0,00079
1 - Butanol	0,00076
1- Pentanol	0,00072
1- Hexanol	0,00070

### 5. Propriétés calorifiques (chaleur de combustion)

La documentation sur la chaleur de combustion d'alcools a été examinée par Kharash, le tableau 2.6 présente deux types de valeur qui sont similaires. La différence dans les données est en grande partie due au problème de préparation et de maintien des alcools dans leur état pur, plutôt qu'à un manque de précision dans la détermination expérimentale (48).

Tableau 2.6: Présentation de la chaleur de combustion des alcools à 20 °C (Kcal/mole) (48)

<i>Alcool</i>	<i>ICI</i>	<i>Kharasch</i>
Méthanol	170,9	170,9
Éthanol	328	327,6
1-Propanol	428	480,6
1-Butanol	639	638,6
1-pentanol	787	793,7

### 6. Propriétés toxicologiques

L'effet toxique des alcools aliphatiques est une narcose qui représente sur le système nerveux central. La toxicité augmente en général avec le nombre d'atomes du

carbone(51).

Les alcools ne sont pas dommageables à la peau, ils sont rarement la cause d'une inflammation. Cependant, l'absorption d'alcool méthylique peut provoquer la cécité et la mort.

### 7. Point d'ébullition(52)

La figure 2.5 présente la courbe du point d'ébullition pour mono- et dihydrique alcools saturés. Les données indiquent que le point d'ébullition des alcools monohydriques homologues augmente graduellement avec le poids moléculaire.

Il est évident que le nombre d'atomes du carbone fait monter les points d'ébullition. Un des problèmes dans la purification des alcools, surtout quand ces mélanges contiennent de l'eau, est la formation d'un mélange azéotropique. C'est pourquoi on obtient rarement de l'alcool pur dans l'industrie par l'évaporation ou la distillation.

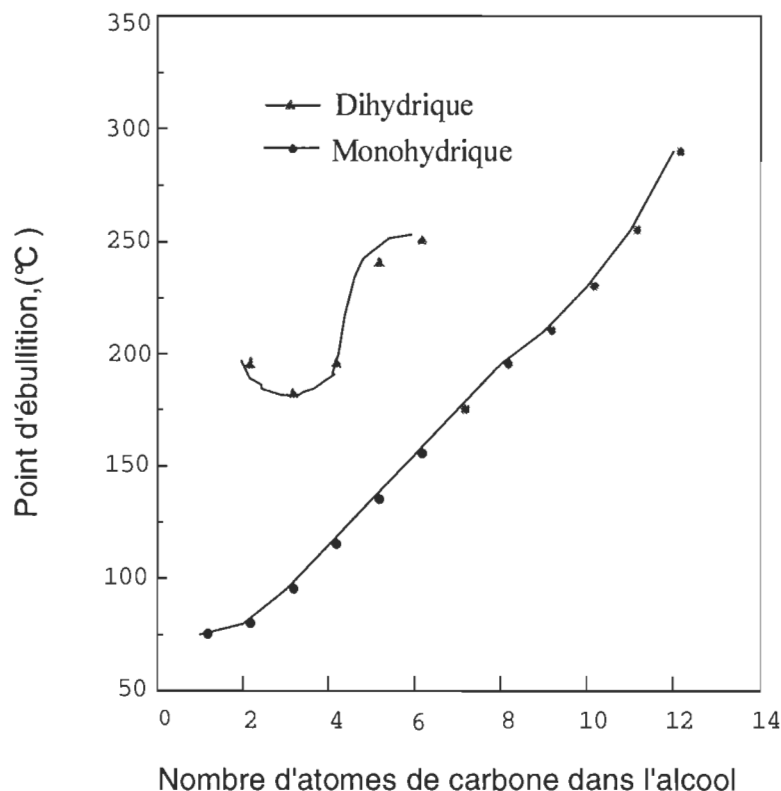


Figure 2.5: Point d'ébullition des alcools homologues de type mono- et dihydrique (48).

### 8. Méthodes physiques d'analyse (53)

Le groupement OH présente par ailleurs un spectre infrarouge caractéristique. Le spectre infrarouge provient de la vibration relative d'atomes qui constituent la structure moléculaire, les bandes de l'absorption du résultat dans le spectre présentent les informations analytiques. Les deux types généraux de fréquence de l'absorption sont:

- (1). La vibration d'un groupement particulier atomique tel que  
 “ -OH ”, “  $\equiv$ C-H ” et
- (2). les fréquences squelettiques ayant leur origine dans les vibrations ont couvert une grande portion ou la totalité d'une molécule.

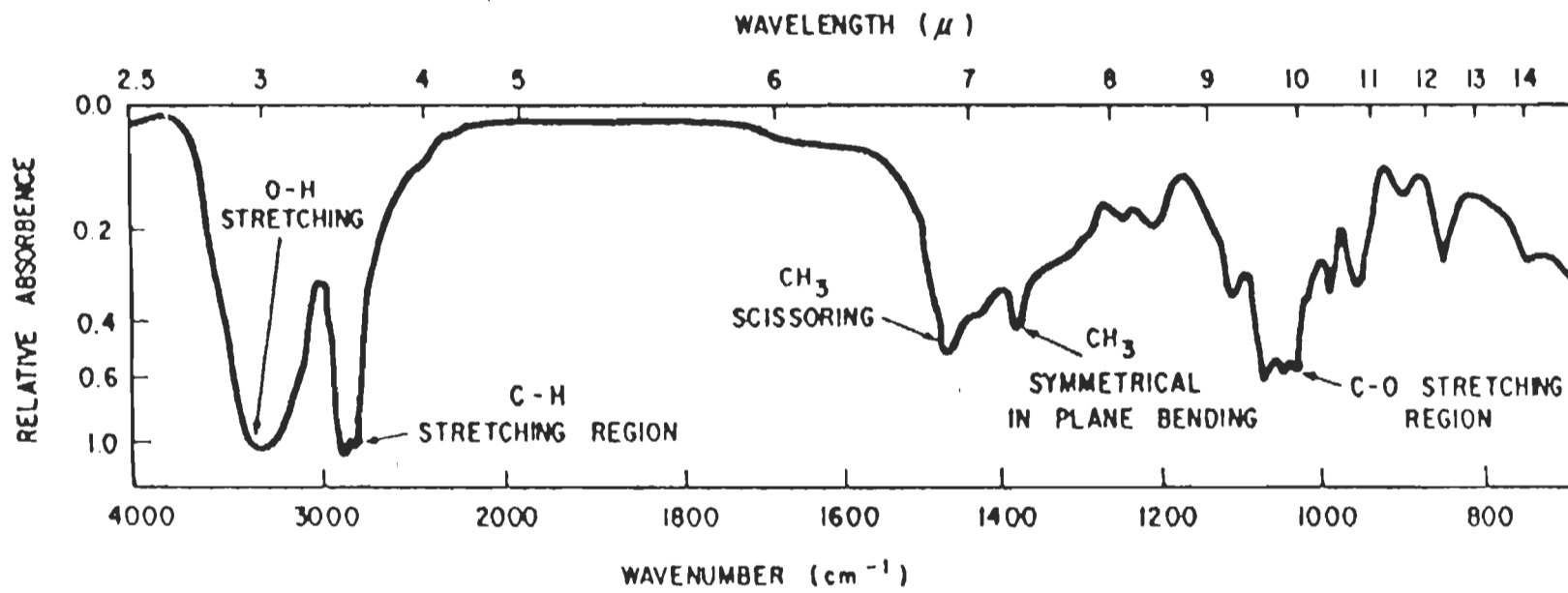
Le groupe de l'hydroxyde allonge fondamentalement la fréquence à environ 2,76  $\mu\text{m}$ (54). Étant un exemple typique, la figure 2.6 montre comment la spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour identifier une molécule de l'absorption caractéristique des groupes spécifiques d'atomes.

## **2.4 Réactivités chimiques de la cellulose et de la lignine (41,48,55)**

L'objectif ultime de la mise en pâte est de libérer des fibres cellulosiques de bois par la délignification sans dégrader ou sans enlever les polysaccharides de la paroi de la cellule principale. Malheureusement, les procédé de mise en pâte alcaline ne sont pas totalement sélectifs pour la lignine et les carbohydrates, ceux sont dégradés en même temps que la cellulose par la liqueur de cuisson aussi. Pendant la cuisson, la délignification est une réaction importante. Le résultat amène la lignine alcaline par la fragmentation de la lignine polymère. Alors, elle est séparée des copeaux par le solvant et le résidu devient la pâte. La mise en pâte d'organosolv remplace l'eau par le solvant organique, donc la délignification par dissoudre la lignine est plus efficace que l'eau car la structure du solvant ressemble beaucoup plus à une partie de la molécule de la lignine (56). Par ailleurs, la lignine se décompose chimiquement avant sa dissolution, c'est ce sur quoi le procédé organique compte.

Le mécanisme de la réaction entre le NaOH et la lignine se traduit par le clivage de la liaison aryl-éther dans le composé de la lignine. Dans la liqueur de soude, la lignine est dégradée par les éléments chimiques de cuisson et elle devient de petits fragments qui se dissolvent dans la liqueur. La dégradation de la lignine est accomplie par la libération de groupe phénolique de structures  $\alpha$ - et  $\beta$ -aryl-éther (40,57). La neutralisation se réalise par le fait que l'alcali a consommé ces groupes acides.

Figure 2.6 Spectre infrarouge de l'alcool n-butyle (54)



#### 2.4.1. Réactions de la lignine(58-61)

Plusieurs chercheurs ont accepté “le modèle expérimental ” sur la synthèse composée montrée dans la figure 2.7, qui présume les blocs (A à G) de la lignine polymère. La figure 2.8 montre un modèle statistique structurel de la lignine.

Il a été établi que ces liaisons du carbone-carbone des types C, D , F et G dans la figure 2.7 sont stables à alcali chaud. Par contraste, l'éther aromatique enchaînée comme A, B et C est hydrolysée par l'alcali chaud et forme d'autres structures. Les  $\beta$ -aryl-éthers et  $\beta$ -guaiacyl-éthers dans A (figure 2.7) se sont fendus rapidement si le groupe d'hydroxyle phénolique à la position para est éthérisé et aussi s'il y a un groupe alcoolique libre à la position  $\alpha$  ou à la position  $\gamma$  dans la chaîne latérale du propane. Donc, la liaison de  $\beta$ -o-4 ( Bloc A dans la figure 2.7) lie les groupes du phényle-propane comme 1-2, 2-3, 7-8 et 13-14 dans la figure 2.8, accomplit ces exigences et ces groupes sont coupés par l'alcali. Le clivage du lien produit le résultat de fragmentation de la molécule de la lignine et forme les groupes d'hydroxyle phénolique dans les ronds 1, 2, 8 et 14. Les liens des unités du phenyl-propane dans 4-5 sont hydrolysés très lentement à cause du groupe du para-hydroxyle qui existe dans l'unité 5 (figure 2.8).

Le clivage du  $\beta$ -aryl-éthers est l'étape la plus importante dans la dégradation alcaline de la lignine. Cette dégradation constitue l'étape et la marche vitale dans la délignification parce que la dissolution d'énorme réseau de la lignine en trois dimensions est impossible quand elle n'est pas cassée aux plus petits fragments.

Pour le bouleau, la fréquence des sortes de liaisons majeures (A à G à la figure 2.7) est résumée dans le tableau 2.7(58).

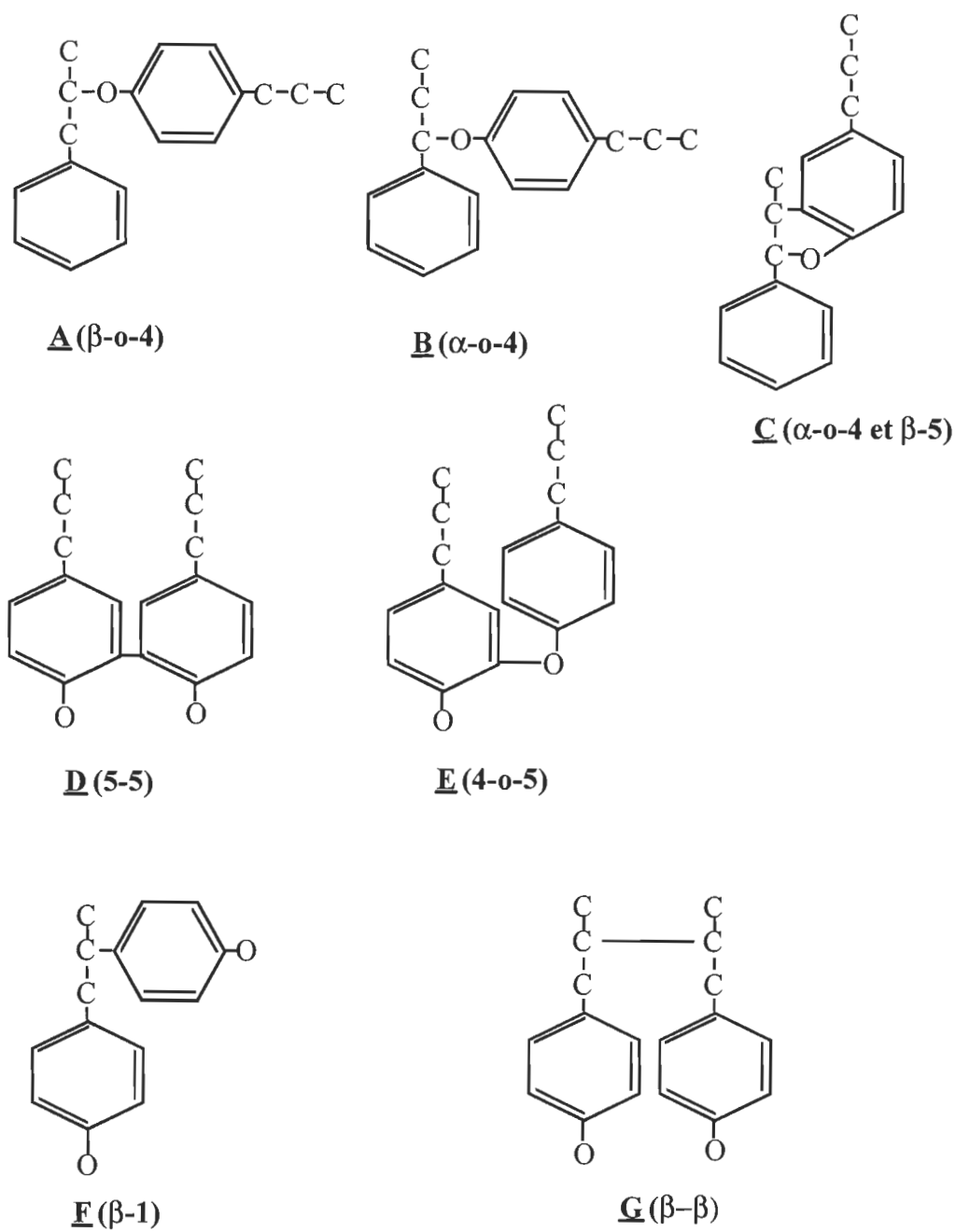


Figure 2.7: Modèles de lignine (58)



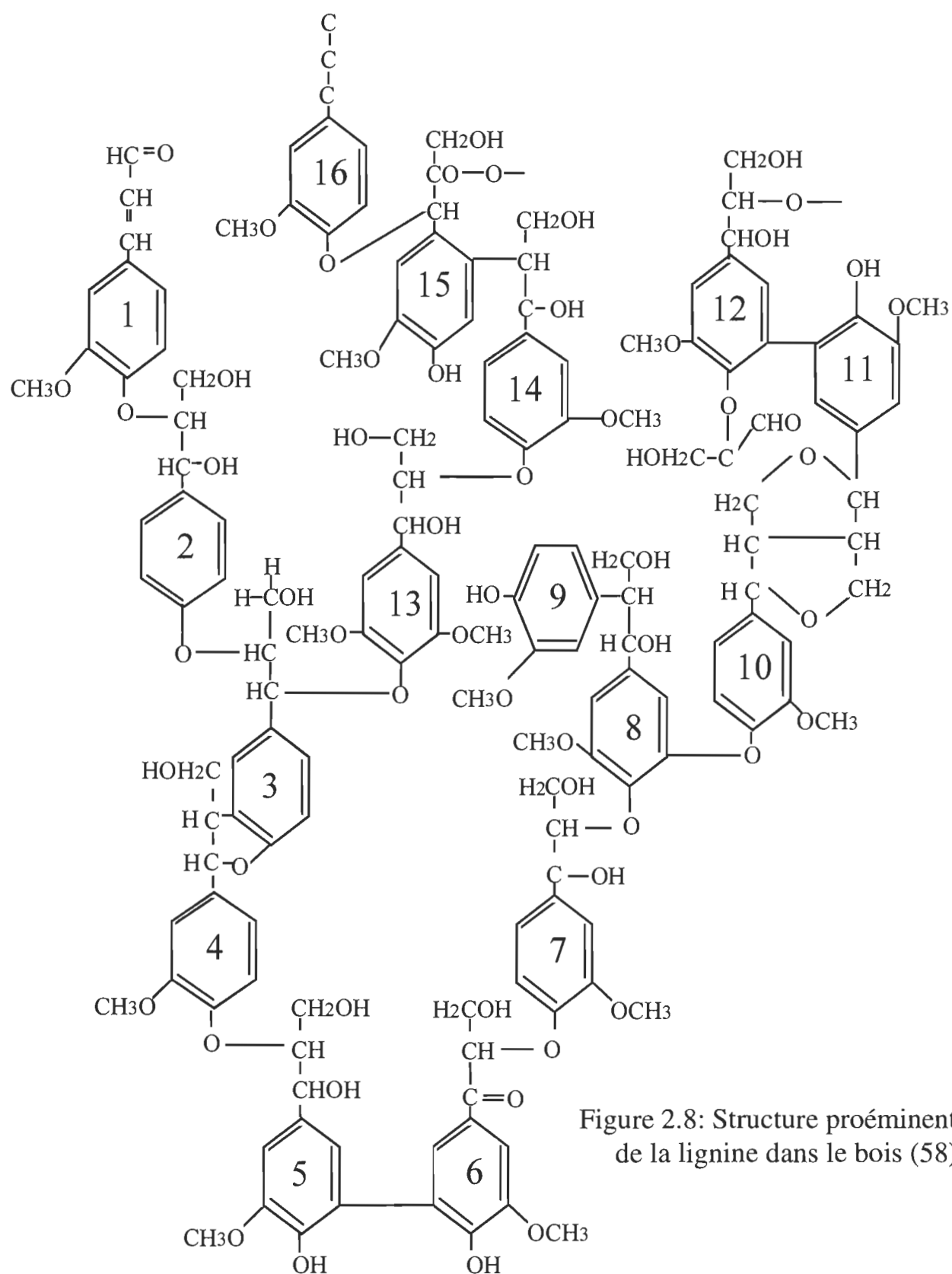


Figure 2.8: Structure proéminente de la lignine dans le bois (58).

Tableau 2.7: Pourcentage des unités phénylpropane dans la lignine de bouleau

Types de clivage <sup>B</sup>	Pourcentage des unités phénylpropane dans la lignine de bouleau (%)
A	60
B	6-8
C	6
D	4,5
E	6,5
F	7
G	3

<sup>B</sup>: référé aux structures dans la figure 2.7.

La figure 2.9 (58) assume actuellement que les produits de la dégradation sont le résultat provoqué par l'alcali. La liaison du  $\beta$ -aryl-éther casse par dégradation de la molécule polymère de la lignine au plus petit fragment qui devient soluble dans la liqueur de cuisson finalement.

#### 2.4.2. Réactions de cellulose et d'hémicellulose (62)

Les réactions de cellulose et d'hémicellulose ont été largement prouvées par beaucoup de chercheurs. Les réactions principales qui produisent dans l'alcali sont:

1. Saponification de groupes acétyles dans les hémicelluloses acétals.
2. Perte séquence des unités du sucre de la fin réduction du polysaccharide (réaction de "peeling") jusqu'à une réaction "stopping".
3. Clivage au hasard de la chaîne principale du polysaccharide.

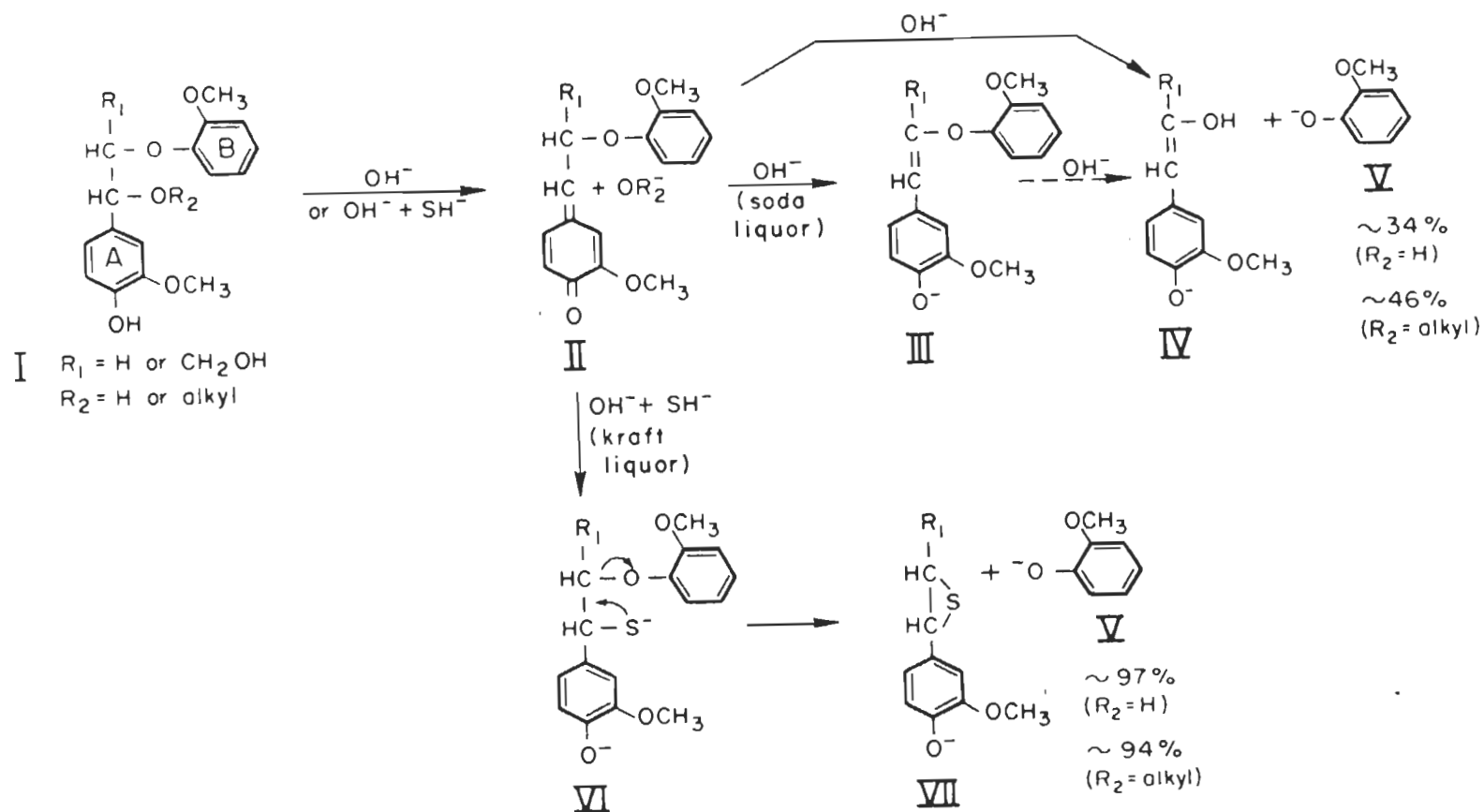


Figure 2.9: Clivages de  $\beta$ -aryl-éther du modèle de la lignine dans les réactions de soude et de kraft (58)

4. Enlèvement de méthoxyle et de groupes glucuronosyle de l'arabinoxylane (4-o-méthyl glucurono) et 4-o-méthylglucuronoxylans.

#### 2.4.3. Réactions de "Peeling" et "stopping" (63)

La réaction principale de dégradation sur les polymère d'hémicelluloses est la réaction de "peeling" (figure 2.10). Après l'isomérisation de l'extrémité réductrice du dernier chaînon d'un polyoside, il y a une formation d'un ènediol qui s'ionise avec le départ d'un proton. Ceci engendre une coupure hydrolytique entre le dernier et l'avant-dernier chaînon. Cette coupure régénère donc une extrémité réductrice sur la chaîne restante, d'où la nouvelle possibilité de réaction. Après diverses transformations le dernier chaînon est éliminé sous forme d'un acide méta ou isosaccharinique qui peut lui-même, en milieu alcalin, être décomposé en plusieurs acides, tels que l'acide lactique ou l'acide glycolique. Si la réaction en elle-même ne consomme pas de soude, les nombreux acides formés sont neutralisés, d'où une nouvelle et importante consommation de soude.

La réaction se poursuit donc par l'intermédiaire des groupements terminaux des réducteurs, régénérés après chaque coupure, jusqu'à ce qu'intervient une autre réaction, réaction "stopping" (voir figure 2.11), qui transforme l'extrémité réductrice en une forme de type acide saccharinique, stable en milieu alcalin. Il existe donc une certaine probabilité pour obtenir, soit l'isomérisation conduisant au départ du dernier chaînon, soit la réaction conduisant à la transformation de l'extrémité réductrice de la chaîne. Suivant cette probabilité de façon statistique, la réaction de "peeling" s'arrêtera après la coupure d'un certain nombre de motifs élémentaires. Cette réaction porte principalement sur les hexasanes: cellulose, galactomannanes, glucomannanes, etc...

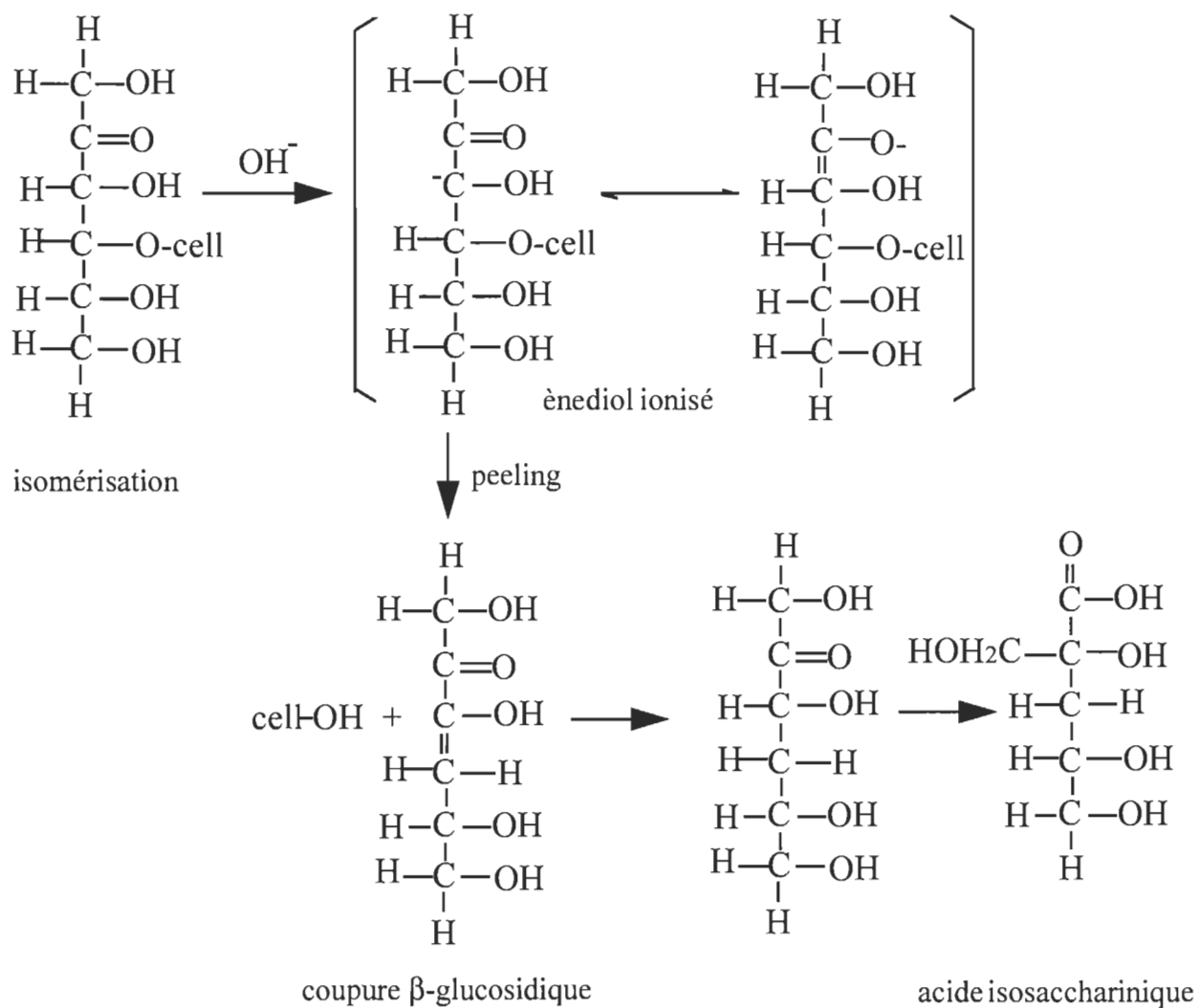


Figure 2.10: Réaction de "peeling" (63)

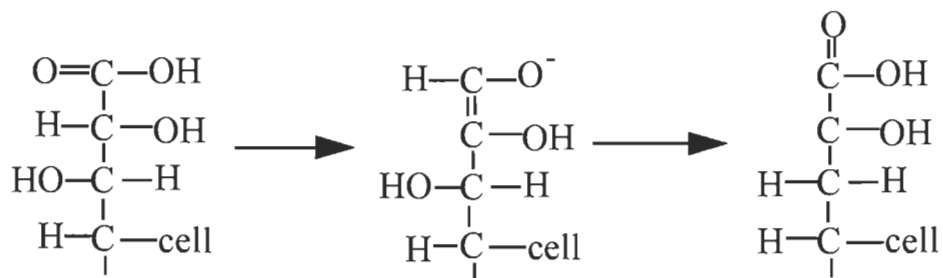


Figure 2.11: Réaction de "stopping" (63)

#### 2.4.4 Réactions de condensation de la lignine

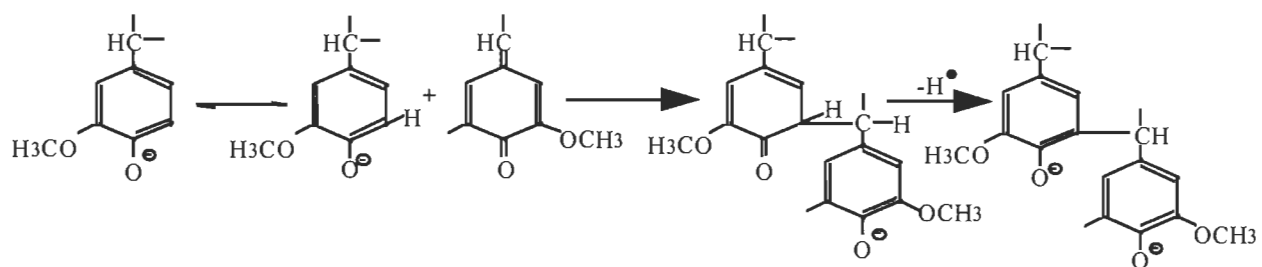
Une grande variété de réactions de condensation de la lignine se produisent dans la mise en pâte alcaline. Dès lors que les liaisons de carbone-carbone sont formées parmi les entités de la lignine, résultant de la réaction de condensation, la dissolution de la lignine est retardée à la phase terminale de la cuisson (64).

D'ailleurs, une voie remarquable pour leur formation est la carbonisation, donc des ions aryles sont prêts à former un lien avec l'atome de carbone électron-riche dans le cycle aromatique de l'autre unité de la lignine. La protonation de l'atome oxygène de benzyle-lien peut aussi faciliter la condensation.

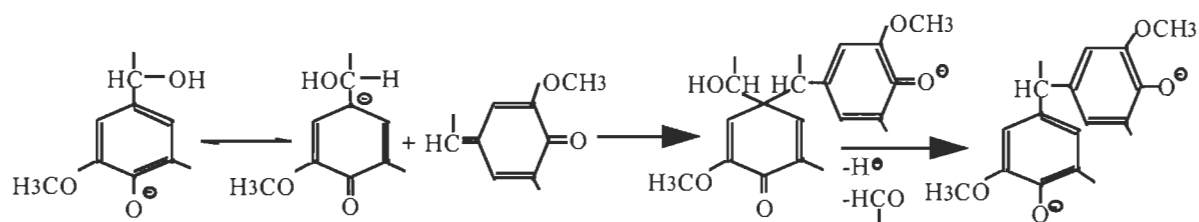
La figure 2.12 montre les exemples qui régissent les réactions de condensation de l'unité phénolique. La plupart des processus de condensation ont lieu à la position de C-5 qui n'est pas occupée. Dans le premier cas (A), un phénolate s'ajoute à la structure de quinone méthide et forme une liaison de C-5. Le second cas (B) illustre une condensation semblable entre le 1- et  $\alpha$ -carbones et simultanée qui enlève la chaîne du côté de propane. Le troisième cas (C) indique que le formaldéhyde délivré des groupes de  $\gamma$ -carbinol, conduit à une structure de diarylméthane.

Les liens sont formés entre les atomes de carbone, la réaction est complètement écartée, parce qu'il est peu possible de briser ce lien.

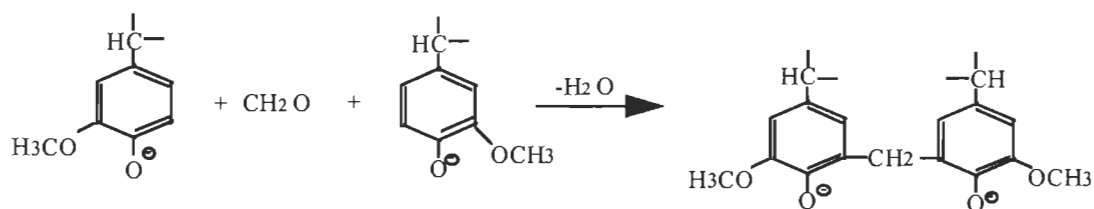
Finalement, la réaction de condensation rehausse le poids moléculaire des lignines dissoutes et rend leur solubilité plus faible, surtout dans l'eau.



Cas A



Cas B



Cas C

Figure 2.12: Exemples de la réaction de condensation de la lignine (64)

## **CHAPITRE 3**

### **PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE**

#### **3.1 Plan expérimental**

L'objectif majeur de ce travail est d'étudier la possibilité de recycler l'éthanol de la cuisson lors de la mise en pâte par solvolysse. L'étude se divise en trois volets:

- A. Analyses de la liqueur usée et de l'éthanol récupéré;
- B. Étude de l'effet de l'éthanol récupéré sur les caractéristiques de la pâte;
- C. Étude de l'effet de l'éthanol récupéré sur le blanchiment de la pâte.

Le plan expérimental se compose donc des travaux laboratoires suivants:

1. Réalisation de la cuisson;
2. Récupérations et analyses de la liqueur usée et de l'éthanol;
3. Réalisation du blanchiment;
4. Évaluation des pâtes.

#### **3.2 Procédure**

La figure 3.1 représente la séquence expérimentale que nous avons adoptée.

Dans cette étude, on se propose de réutiliser l'éthanol dans la mise en pâte par solvolysse. Il y a deux voies possibles pour réaliser ce but. Le premier chemin consiste en une distillation de l'éthanol récupéré. Ce dernier est la vapeur qui s'échappe rapidement du lessiveur à la fin de la cuisson par le tuyau supérieur et se condense dans le condenseur (voir la figure 3.3). Ce condensat est ensuite distillé dans un alambic, illustré à la figure 3.2. La distillation se fait à 90 °C, et le distillat est ramassé dans une bouteille et réutilisé dans la préparation de la liqueur de cuisson.



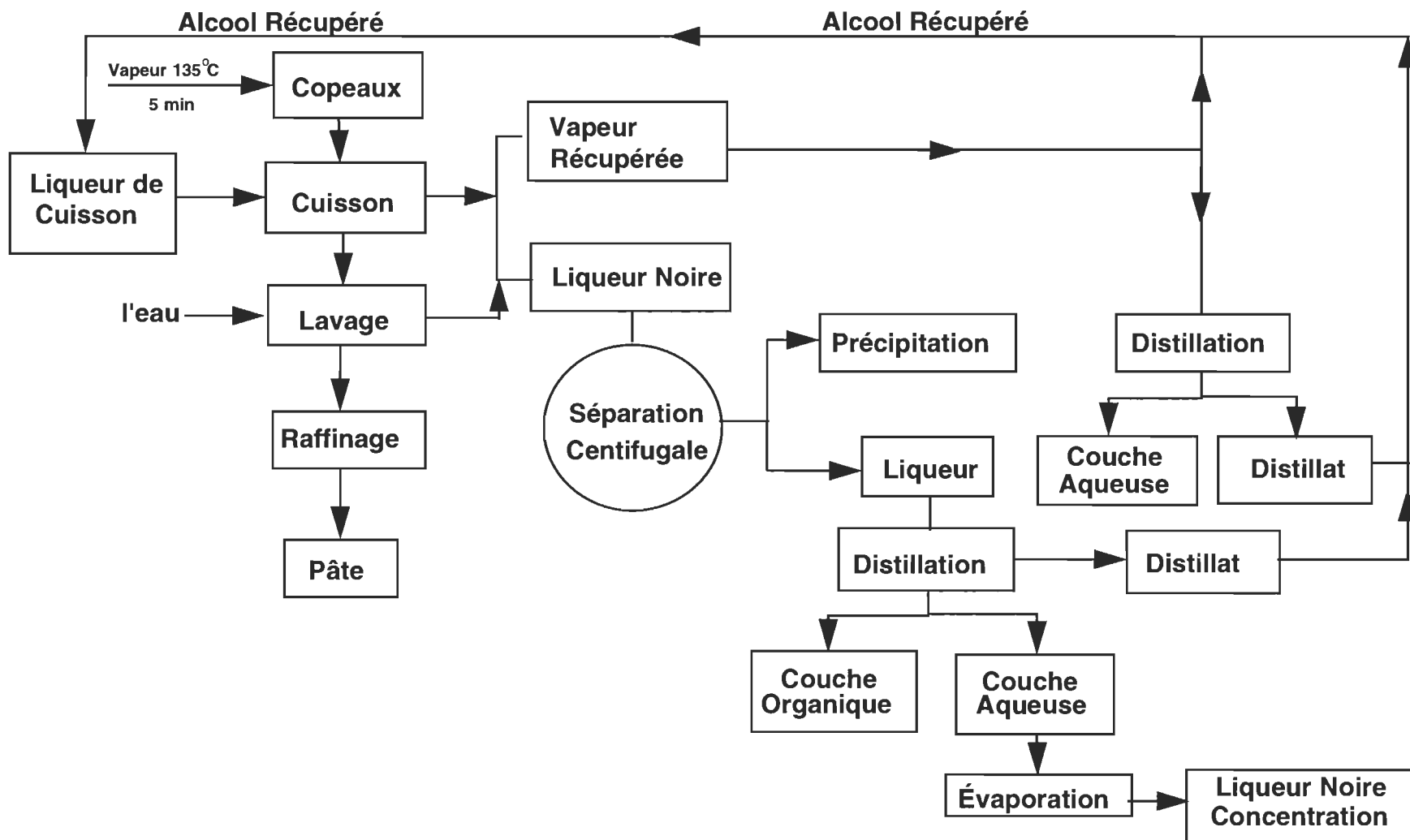
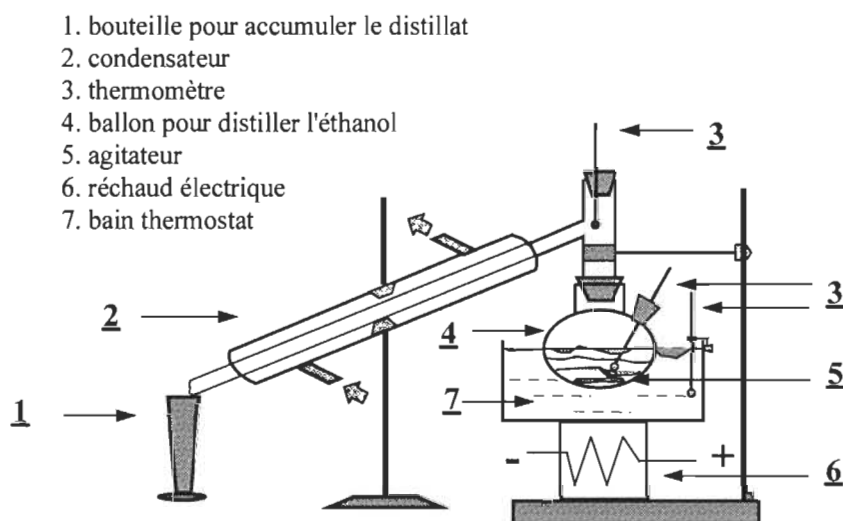


Figure 3.1: Schéma de mise en pâte par solvolysé avec recyclage de l'éthanol

La deuxième voie est la réutilisation directe de l'éthanol récupéré, c'est-à-dire qu'on réutilise directement le condensé de la vapeur d'échappement du lessiveur, sans le traitement par distillation, dans la préparation de la liqueur de cuisson (voir figure 3.1).

La partie de liqueur qui reste au lessiveur après l'échappement de la vapeur est retirée par le tuyau inférieur. Cette liqueur usée qu'on appelle "la liqueur noire" contient deux liquides non-miscibles, elle est donc en phase hétérogène. Du liquide clair, composé essentiellement d'un mélange de l'eau et de l'éthanol, est séparé de la phase colloïdale par centrifuge et le liquide opaque se compose des hémicelluloses et lignines dissoutes qui sont en suspension dans le mélange d'eau-éthanol. Il s'agit ensuite de distiller du liquide clair et de réutiliser le distillat dans la préparation de la liqueur de cuisson.

Quant aux pâtes produites après la cuisson, on fait des traitements tels que le lavage et le raffinage. Les feuilles des pâtes sont préparées à l'aide d'une formette anglaise, et évaluées pour ses propriétés physiques et optiques.



**Figure 3.2: Équipement de distillation**

### 3.3 Appareils

Des essais dans cette étude ont été réalisés à l'aide des appareils suivants:

- Spectrophotomètre d’Absorption Atomique (Perkin-Elmer, 110B): pour la quantité de l’élément métallique dans les solides dissous de la liqueur noire.
- Spectrophotomètre Infrarouge (Perkin-Elmer, 283 B): pour la structure de l’éthanol.
- Calorimètre à bombe oxygène (Parr): pour la valeur calorifique des solides dissous dans la liqueur noire.
- Total Carbon Lira Analyzer (Mine Safety Appliances, Modèle 303): pour la teneur de carbone des solides dissous de la liqueur noire.
- Lessiveur (M/K Systèmes, Modèle 409): pour la cuisson des copeaux.
- IEC Centrifuge (Damon/IEC Division): pour la séparation de la phase colloïdale de la liqueur noire.
- Technibrite™ Micro TB-1C (Technidyne Corporation): pour la blancheur des pâtes.
- Instron 4201 (Instron Inc. Canada): pour la longueur de rupture des pâtes.
- Elmendorf Tearing Tester (Thwing-Albert Instrument Co.): pour l’indice de déchirure des pâtes.
- Series 400-Tester (Testing Machines Inc): pour l’indice d’éclatement des pâtes.
- Modèle 549 Micromètre (Testing Machines Inc.): pour l’épaisseur des feuilles de pâte.
- Pile de PFI (Normand Ltd.): pour le raffinage des pâtes.

### **3.4 Préparation des matières**

#### **3.4.1 Copeaux**

Les copeaux de bouleau blanc (*Betula papyrifera* March.), provenant de la Sainte-Anne de la Pérade au Québec, sont classifiés selon leur longueur variant entre 4,75 mm et 22 mm, à l'aide du tamis vibrant de type Williams. Afin de les préserver du pourrissement, ils sont gardés dans un sac plastique après avoir été séchés à l'air.

Un tri manuel est nécessaire afin d'éliminer les éléments indésirables en particulier, tels que les morceaux d'écorces, les noeuds et les copeaux pourris qui n'ont pu être enlevés après la classification sur le tamis vibrant.

La siccité de copeaux a été calculée afin de déterminer le taux d'humidité présent avant le traitement à la vapeur. Chaque cuisson nécessite 800 g de copeaux secs dont 75g sont isolés dans un panier pour la détermination du rendement de cuisson.

#### **3.4.2 Produits chimiques**

L'éthanol dénaturé est de qualité industrielle (DAG 2A; Anachemia). Ce qui implique un mélange de 85% d'éthanol et 15 % de méthanol sur une base volumique. Aucun essai n'a été effectué afin de vérifier la pureté de cet alcool.

La soude caustique est de qualité technique (minipearls; A.E.S.) avec une pureté variant entre 94,5% et 98,5% selon le lot. Le silicate de sodium (A.E.S.), le peroxyde d'hydrogène (A.E.S.) et les autres produits chimiques utilisés pour le blanchiment sont procurés de la Compagnie Fisher Scientifique, et sont au grade analytique.

L'eau utilisée pour les cuissons provient du service de canalisation municipal, elle n'a subi aucun traitement pour quantifier le taux d'ions métalliques ou la présence de sel.

### 3.4.3. Liqueur de la cuisson:

La liqueur de la cuisson est préparée par dissoudre le NaOH dans un certain volume d'eau selon les besoins de l'expérience. Ensuite, elle se mélange avec de l'alcool jusqu'à ce que la proportion du volume d'alcool et d'eau soit 40:60. Avant de mettre cette solution dans le lessiveur, il convient d'en prendre 60 ml comme échantillon pour mesurer sa valeur du pH et son contenu alcalin. Le tableau 3.1 montre les conditions de la cuisson. Cette façon de préparer la liqueur de la cuisson peut être utilisée dans le cas de l'alcool récupéré.

Tableau 3.1: Conditions de cuisson

<b><u>Bouleau à papier:</u></b>	<b>De Sainte-Anne de la Pérade, Québec</b>
<b>Copeaux:</b>	<b>725 g pour pâte, 75 g pour rendement</b>
<b>Temps de cuisson:</b>	<b>2 heures</b>
<b>40% Éthanol</b>	<b>(en volume)</b>
<b>15% NaOH</b>	<b>(basé sur le poids du bois sec)</b>
<b>Température :</b>	<b>180 °C</b>
<b>Rapport Liqueur/Bois:</b>	<b>5:1</b>

## 3.5 Cuisson

Les copeaux sont introduits dans un lessiveur de laboratoire discontinu (Modèle 409, M/K systèmes Inc. voir figure 3.3). Une fois entrés dans le lessiveur, les copeaux sont pré-traités à la vapeur pendant 5 minutes à une température de 135 °C; la vapeur à cette température équivaut à la vapeur saturée à basse pression de 313 kPa, elle est semblable à celle qui est utilisée en usine. Ce traitement permet de chasser l'air emprisonné à l'intérieur des copeaux et d'éliminer une partie des substances extractibles à l'eau avant la cuisson.

La quantité de NaOH est déterminée selon la même méthode qu'une étude antérieure a présentée suivant la norme de Tappi (T613, cm-83).

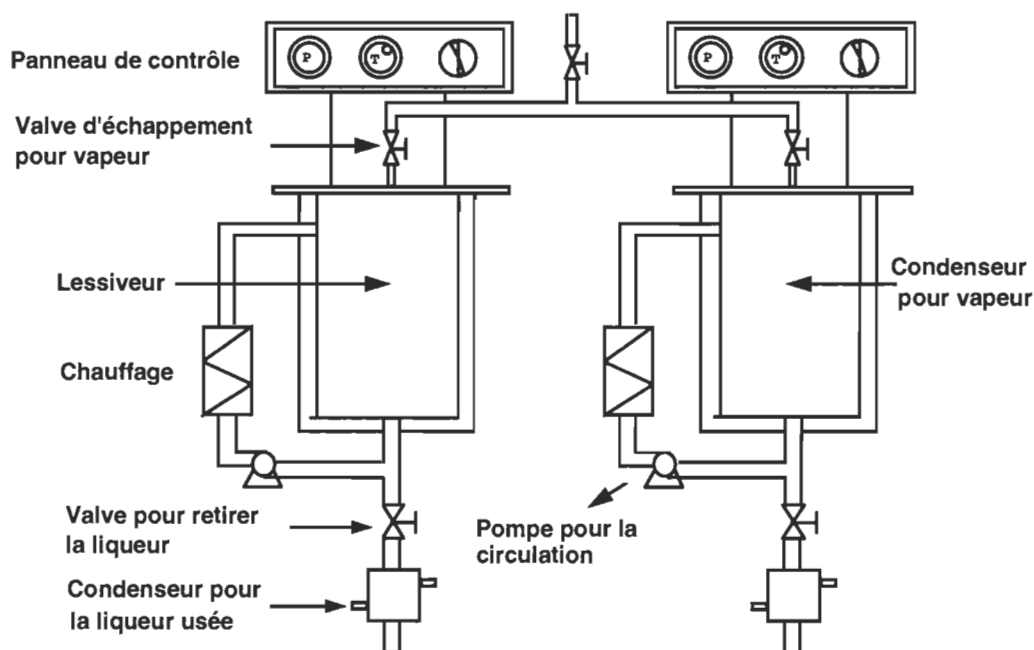


Figure 3.3: Système de cuisson

### 3.5.1. Traitement des copeaux après la cuisson

Les copeaux sortis du lessiveur après la cuisson sont déchiquetés dans un mélangeur commercial. Par la suite, la pâte résultante est lavée à l'eau froide afin d'éliminer tous les produits chimiques et de l'alcool retenus dans des fibres.

Le lavage se fait dans un bassin centrifuge qui permet d'enlever au maximum de l'eau de lavage contenue dans les pâtes. Ensuite, les pâtes sont raffinées à l'aide d'une pile de raffinage PFI à différents niveaux de battage (Méthode TAPPI T248 cm-85) et évaluées. Le tableau 3.2 illustre les méthodes standard utilisées pour évaluer les pâtes.

Tableau 3.2: Normes utilisée aux divers essais effectués sur les pâtes

ESSAI	ACPP	TAPPI
Indice d'égouttage (C.S.F.)	C.1	-----
Battage de pâte (PFI)	----	T 248 om-85
Indice Kappa des pâtes	G.18	-----
Degré de blancheur	E.1	-----
Opacité	E.2.	-----
Indice de déchirure	D.9	-----
Indice d'éclatement	D.8	-----
Longueur de rupture	D.6H	-----
Gramage	D.3	-----
Épaisseur	D.4	-----
Préparation de la feuille	D.12	-----

### 3.6 Analyses de la liqueur usée et de l'éthanol

Après la cuisson, deux sortes des liqueurs usées sont obtenues, l'une est la vapeur récupérée et l'autre, la liqueur noire. Pour la vapeur récupérée, on l'analyse par spectrométrie infrarouge pour vérifier la différence entre l'éthanol récupéré et l'éthanol original.

Pour la liqueur noire, on mesure le pourcentage d'éléments, la valeur calorifique, la viscosité et les caractéristiques physiques, telles que la densité, les contenus solides, etc. Toutes les méthodes d'analyse utilisées sont listées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3: Méthodes d'analyse

Essai	Méthodes analytiques
<u>Liquueur noire:</u>	
Éléments	T - 625
Carbone total	T - 699
Viscosité	T-625
Valeur calorifique	T-684 om 90
densité	T-625
<u>Éthanol:</u>	
Éthanol	Spectrométrie
Éthanol récupéré	infrarouge
Point d'ébullition	Méthode physique

T—TAPPI méthode standard.

### 3.7 Blanchiment

Les pâtes produites sont blanchies par séquences (C/D)EDED, CEDED et PP. Les conditions de blanchiment sont respectivement résumées dans les tableaux 3.4, 3.5 et 3.6.

#### 3.7.1 Pré-traitement de la pâte

La pâte, qui est produite soit avec de l'alcool frais (Essai 40-15-08), soit avec de l'alcool récupéré (Essai 40-15-12), est prétraitée selon la procédure expérimentale suivante. Avec un blanchiment au peroxyde (PP), un agent chélatant le DPTA (sel penta sodique de l'acide diéthylène-triamine penta-acétique) est préalablement ajouté à la pâte, lequel élimine partiellement les ions métalliques présents (comme fer, magnésie, etc.) pour éviter une décomposition du peroxyde. Une addition de 0,3% de DTPA à la pâte à une consistance de 3% est suivie d'une agitation de 15 minutes à une température de 60 °C. La présence de silicate de sodium et de sulfate de magnésium dans la liqueur de blanchiment permet également la stabilisation du pH.



La pâte est par la suite pressée jusqu'à une consistance de 22% pour être blanchie. De l'eau déminéralisée est utilisée pour les étapes de pré-traitement de la pâte, la préparation des solutions de blanchiment, la neutralisation et la fabrication des feuilles sur la formette anglaise de laboratoire.

### 3.7.2. Les méthodes et les conditions de blanchiment

La liqueur de blanchiment est par la suite mélangée à un échantillon de 25 grammes secs de pâte dans un sac plastique transparent. La pâte est triturée afin d'obtenir un mélange homogène et elle est pressée par la suite pour mesurer le pH de la liqueur qui est ajustée à une valeur désirée avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique si c'est nécessaire. La liqueur extraite est par la suite remélangée avec la pâte.

L'air est enlevé du sac avant que le sac soit scellé. Le sac est par la suite immergé dans un bain thermostat dont les conditions de temps et de température sont spécifiées aux tableaux 3.4, 3.5 et 3.6. Il y a des lavages inter-stages.

A la fin de la réaction, le sac est ouvert et un aliquote de liqueur est prélevé pour la lecture du pH final.

Les symboles utilisés aux tableaux 3.4 - 3.6 se réfèrent aux stades suivants:

C	——	Chloruration
D	——	Bioxyde de chlore
C/D	——	Chloruration avec une substitution partielle en bioxyde de chlore
E	——	Extraction
P	——	Peroxyde d'hydrogène



Tableau 3.5: Conditions de blanchiment à CEDED

	C	E <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
Consistance, %	3	10	10	10	10
Température, °C	50	70	70	70	70
Temps, min.	45	120	150	60	150
pH: initial		----	3,2	----	3,4
final	3,4	11,6	3,8	11,2	4,2
Facteur kappa = 0,15      No. kappa des pâtes: 40-15-08 = 20,0 40-15-12 = 34,6					
C:    Actif Cl <sub>2</sub> (%) = No. kappa • Facteur kappa					
E <sub>1</sub> :   0,6 • Actif Cl <sub>2</sub> (%) de NaOH					
D <sub>1</sub> :   2 % de ClO <sub>2</sub> et 0,6 % • D <sub>1</sub> de NaOH					
E <sub>2</sub> :   0,2 Cl <sub>2</sub> % • D <sub>2</sub> de NaOH					
D <sub>2</sub> :   1,0 % de ClO <sub>2</sub>					

Tableau 3.6: Conditions de blanchiment à PP

	P <sub>1</sub>	A	P <sub>2</sub>
Consistance, %	10	10	10
Température, °C	70	25	70
Temps, min.	180	10	120
pH: initial	11,5	---	11,0
final	11,2	---	10,3
No. kappa des pâtes: 40-15-08 = 20,0 40-15-12 = 34,6			
P: Pré-traitement avec DPTA 0,3% des pâtes MgSO <sub>4</sub> • 7H <sub>2</sub> O : 0,05% Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> : 5 % et avec 2 % de NaOH H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2% au P <sub>1</sub> et 1 % au P <sub>2</sub> A: Lavage acide à 2% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			

### 3.7.3. La fabrication des feuilles, la lecture de la blancheur et de l'opacité

A la suite du blanchiment, la pâte neutralisée est désintégrée pendant deux minutes à une consistance de 0,35% et deux feuilles de 3,5 grammes secs sont faites sur une formette anglaise standard en acier inoxydable selon la norme CPPA C.5. Finalement les feuilles sont pressées pendant deux minutes, puis conservées pendant vingt-quatre heures à la température (23 °C) et l'humidité (50%) relativement constantes. Les mesures de blancheur et d'opacité sont effectuées à l'aide d'un photomètre Technibrite™ micro TB-1C.

## CHAPITRE 4

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 4.1 Caractérisation de la liqueur usée:

Suivant une étude antérieure (1), le procédé de mise en pâte solvolyse nécessite un prétraitement à la vapeur des copeaux avant d'effectuer la cuisson aux conditions prédéterminées. Dans la présente étude, les mêmes conditions de cuisson ont été appliquées à tous les essais. À la fin de chaque cuisson, deux sortes de liqueurs sont recueillies: l'une est la partie qui s'est échappée en phase par la valve d'échappement et s'est condensée ensuite dans un réservoir à cette fin (voir la figure 3.3), et l'autre est la partie qui reste après avoir été vidangée par la valve d'échantillonnage. La première partie contient essentiellement de l'alcool et est appelée alors l'alcool récupéré. La deuxième partie est la solution aqueuse; on l'appelle, à l'instar de la cuisson kraft, la liqueur noire.

Le tableau 4.1 fait la liste des quantités des composants de la liqueur, ainsi que la valeur de pH, avant et après la cuisson. À partir de 1600 ml de l'éthanol frais, le volume de l'alcool récupéré est à l'ordre de 1360 ml. On peut constater que 85% d'alcool pourrait être récupéré via la valve d'échappement après chaque cuisson. L'alcool ainsi récupéré pourrait être réutilisé directement à la préparation de la "liqueur fraîche" pour la prochaine cuisson à condition qu'il maintienne sa qualité originale.

Tableau 4.1: Liqueurs avant et après la cuisson

Liqueur fraîche de la cuisson:	Volume 4000 ml pH 12,0
Eau:	Volume 2400 ml
Alcool :	Volume 1600 ml pH 8,80
NaOH:	120 g
<u>Liqueur usée:</u>	
Liqueur noire:	Volume 920 ml pH 10,8
retenue dans les copeaux:	Volume 1120 ml
<u>Liqueur récupérée:</u>	
Alcool récupéré:	Volume: 1360 ml pH: 8,5
Alcali résiduel (comme NaOH):	6,22 g/l

Afin de vérifier s'il y a eu des changements importants de l'alcool après la cuisson, une analyse par infrarouge de l'éthanol frais, ainsi que de l'alcool récupéré a été effectuée. Les spectres résultants sont présentés à la figure 4.1.

Les deux courbes nous montrent des changements à la plage de  $1380\text{cm}^{-1}$  à  $1500\text{cm}^{-1}$  tandis que le reste des spectres paraît identique. Ceci signifie que les énergies de liaison pour cisailer " $-\text{CH}_3$ " et pour vriller symétriquement à la plane de " $-\text{CH}_3$ " dans l'alcool récupéré sont changées pendant le processus de cuisson. Comme il a déjà été décrit à la section 2.4, durant la cuisson, l'alcool peut réagir avec la cellulose, la lignine et le sodium caustique. Le groupe de " $-\text{OH}$ " de l'éthanol frais est plus actif et réactivé que celui de l'alcool récupéré pendant la délignification. Par conséquent, les liaisons de l'alcool récupéré sont cisailées et courbées. La figure 4.2 montre les

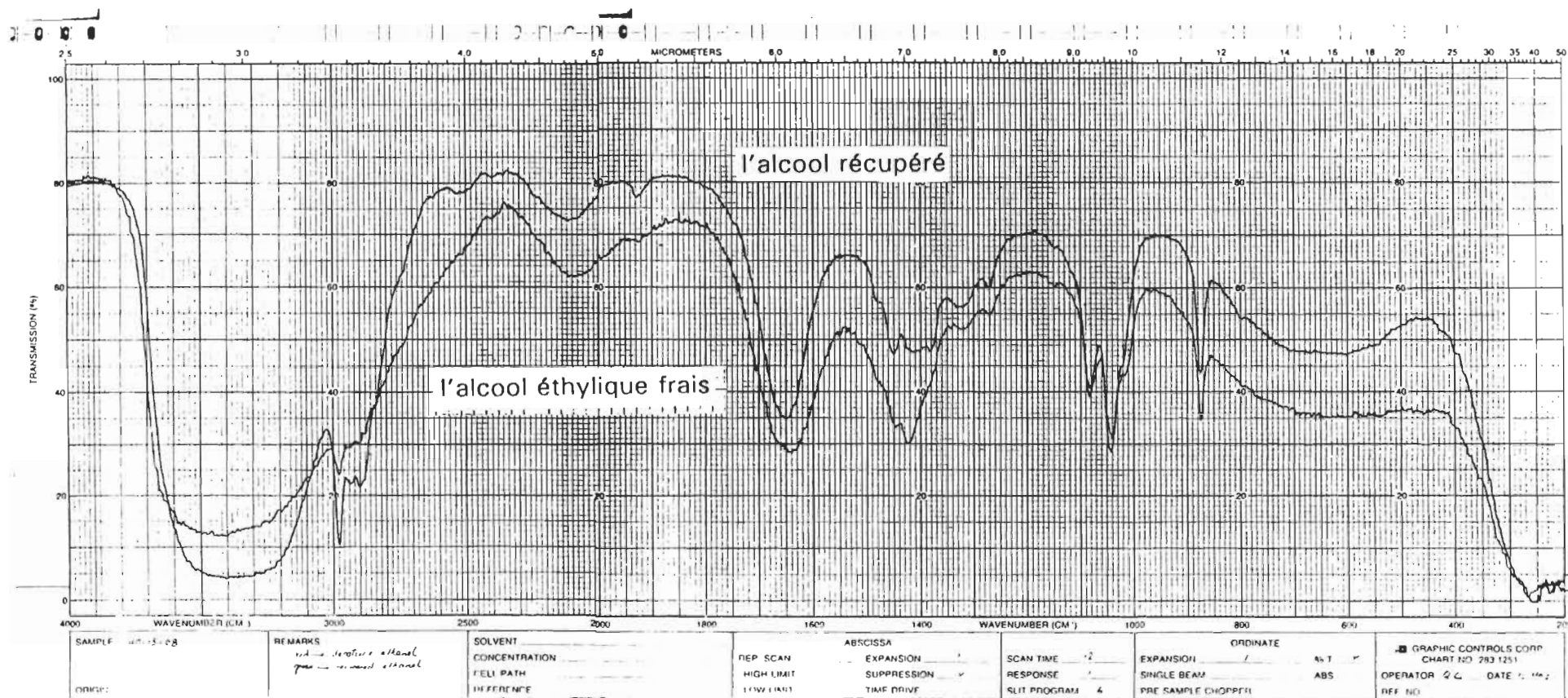


Figure 4.1 Spectre infrarouge de l'alcool éthylique frais et de l'alcool récupéré

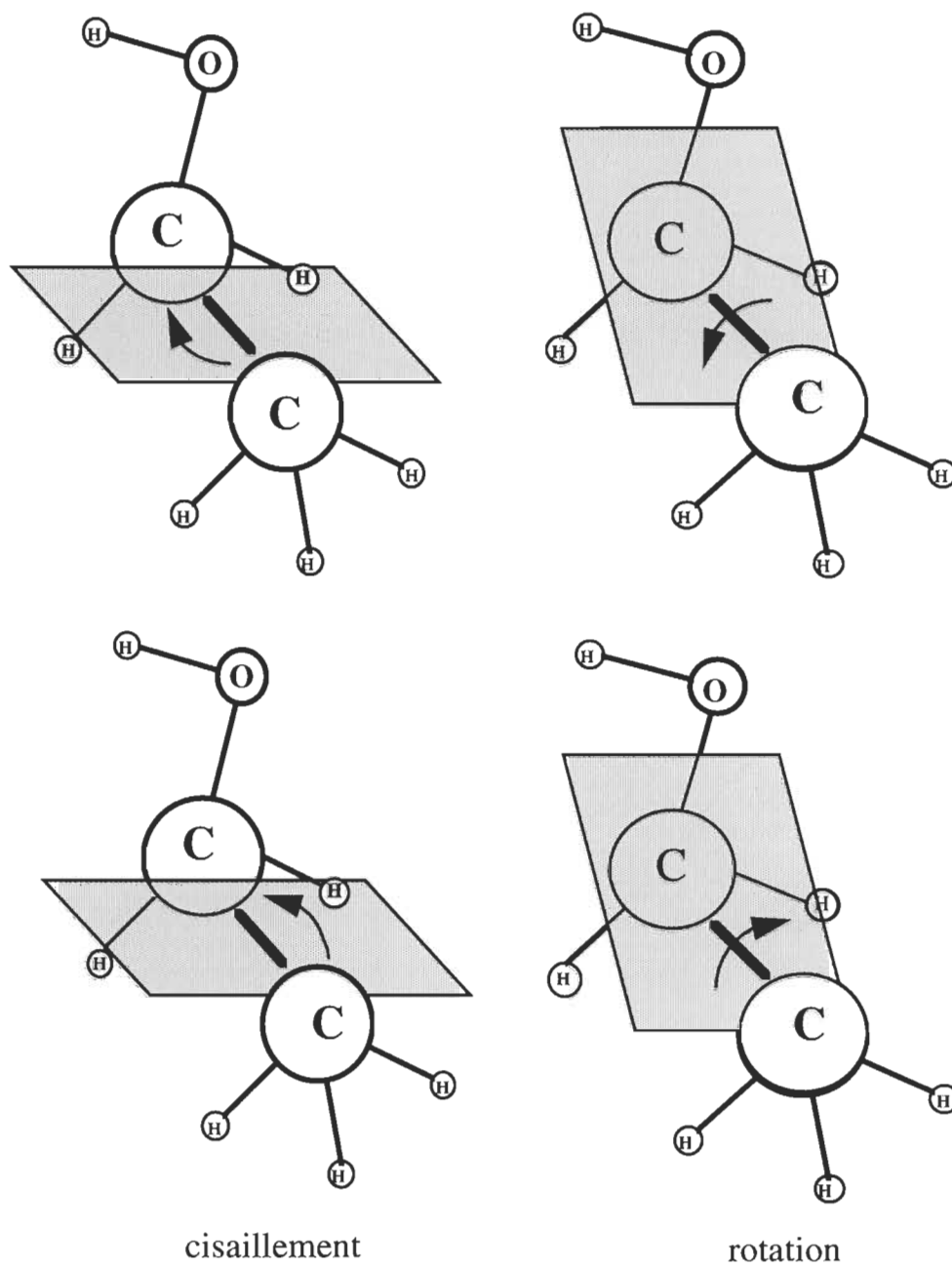


Figure 4.2: Mouvements des liaisons en cisaillement et en rotation dans la molécule d'éthanol



mouvements possibles de liaisons en cisaillement et en rotation symétrique. Le premier se présente dans le sens horizontal et le deuxième, dans le sens vertical.

Les bandes d'absorption à la région autre que  $1350\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  des spectres des deux échantillons sont presque identiques. Cette comparaison permet de suggérer en premier lieu que l'alcool récupéré par une simple évaporation instantanée est de nature très semblable à l'éthanol frais et peut être donc réutilisé à la cuisson sans d'autre opération de purification. Cependant, cette suggestion devrait être justifiée à l'aide des résultats expérimentaux.

Vu que l'alcool récupéré représente 85% d'alcool en volume utilisé initialement, il est évident que la liqueur noire contient le reste de l'alcool, ainsi que d'autres composants (notamment la lignine, les carbohydrates et les produits chimiques inorganiques).

Selon les ouvrages consultés(45,47), le système de récupération de la liqueur noire du procédé kraft peut servir au procédé de solvolysé dans l'intention de récupérer des produits chimiques de cuisson, de l'énergie thermique et de l'alcool résiduel. Il est essentiel donc que la liqueur de solvolysé soit bien caractérisée afin de fournir aux ingénieurs des informations utiles relatives au fonctionnement d'un système existant de récupération et aussi à la conception d'un nouveau système.

Le tableau 4.2 présente des caractéristiques de la liqueur noire obtenue dans la présente étude. Telle qu'indiquée par son appellation, la couleur de la liqueur usée est brun foncé. À la température ambiante, la liqueur est en phase hétérogène colloïdale due au fait que des composés de lignine séparés du bois sont solubles dans l'alcool, tandis qu'ils sont non-solubles dans l'eau à basse température. Puisque la teneur de l'alcool de la liqueur usée est diminuée après l'évaporation de la vapeur à la fin de cuisson, les composés de lignine sont précipités et peuvent être séparés de la liqueur par centrifugation.

Tableau 4.2: Résultats d'analyse de la liqueur usée

Densité, g/ml	1,059
Densité, (Vapeur récupéré), g/ml	0,870
pH	10,8
Solides dissous, %	7,21
Alcali résiduel, g/l	6,22
Point d'ébullition, °C	90,2
Lignine, g/l	32,2
Viscosité, cp (25 °C)	2,51
Valeur calorifique, cal/g	4620
Carbone total, g/l	27,5

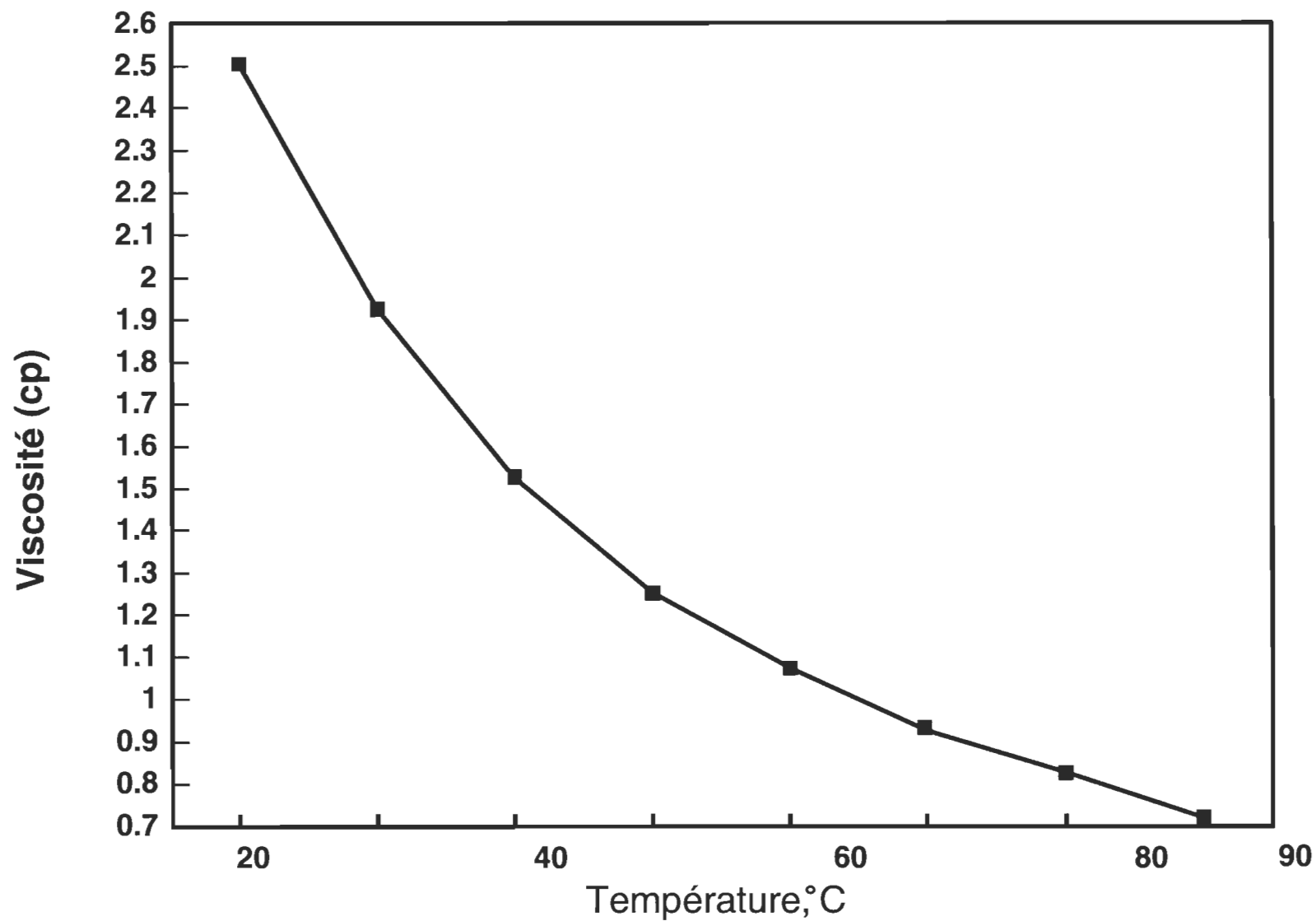
La densité de la liqueur noire est de 1,059 g/ml à 25 °C. Ça vaut la peine de mentionner le degré de Baumé, une autre unité qui se réfère à la densité du fluide, utilisée souvent par des ingénieurs dans le domaine de récupération de liqueur usée. Selon la définition suivante (65)

$$Baumé = 145 - \frac{145}{sp. gr.} = 8,08^{\circ}Be'$$

la densité de la liqueur noire à 25 °C est donc de 8,08 °Be'.

L'autre propriété importante de transport est la viscosité du fluide. La figure 4.3 démontre la variation de la viscosité de la liqueur noire en fonction de la température. Pour une partie de l'alcool résiduel, la viscosité est inférieure à celle d'une liqueur à base aqueuse pure. Quant à l'énergie requise à transporter la liqueur noire du réservoir d'emmagasiner au système d'évaporation, la quantité requise pour la liqueur de solvolysé sera donc inférieure à celle pour la liqueur kraft, c'est un point avantageux du procédé de solvolysé. De plus, une faible viscosité peut garder la liqueur dans un bon état de fluidité pendant l'évaporation.

En ce qui concerne des propriétés thermiques, deux sont énumérées dans le tableau 4.2, soit le point d'ébullition de la liqueur noire et la valeur calorifique des solides dissous. Le point d'ébullition de la liqueur noire est de 90,2 °C, environ 10 °C



**Figure 4.3 Viscosité de la liqueur noire vs la température**

plus bas que celui de la liqueur noire de kraft encore une autre indication de la présence de l'alcool. S'il faut concentrer cette liqueur par évaporation, la pression de la vapeur chauffante du premier effet peut être réduite de 20 kPa avec une économie de l'énergie thermique.

La valeur calorifique de la liqueur noire atteint à 4620 cal/g (19300 kJ/kg), grâce à la teneur élevée du carbone dans les solides. La figure 4.4 présente les résultats de l'analyse élémentaire de ces solides. Le pourcentage des éléments dans la liqueur noire du procédé solvolysé est semblable à celui du procédé de kraft, mais la valeur calorifique de la liqueur noire du procédé solvolysé est supérieure d'environ 20% (66).

La figure 4.5 rapporte les valeurs calorifiques des trois genres de solides dissous provenant de différentes sources: de la liqueur noire, de la lie par centrifuge, et du résidu en distillation de l'alcool récupéré (référer à la figure 3.1). Selon les manières de recyclage, la liqueur noire provient directement de la vidange à la fin de cuisson, elle contient tous les produits chimiques inorganiques résiduels, ainsi que le plus haut pourcentage du sodium (Na). Après centrifuge, une partie du sodium qui se dissout dans la phase liquide est séparée de la lie. Évidemment, moins de quantité du sodium est contenue dans la lie. Quant à l'alcool récupéré, il est le condensat de la vapeur qui s'échappe à la fin de la cuisson. Théoriquement, la vapeur contient essentiellement de l'alcool et les composés extractibles du bois. Elle peut entraîner seulement une quantité minime de la liqueur noire dont le sodium est contenu. La différente teneur en sodium implique que le pourcentage de carbone est dans un ordre croissant de: le résidu en distillation > le lie de centrifuge > le solide dissous de la liqueur noire; ceci explique peut-être pourquoi la valeur calorifique varie de 4620 cal/g dans le cas de la liqueur noire à 6680 cal/g dans le cas du résidu de la distillation.

Selon l'information de la chaudière, une liqueur usée dont l'énergie de la combustion élevée peut garder le bilan de l'énergie dans la chaudière, l'huile combustible auxiliaire n'est pas nécessaire.

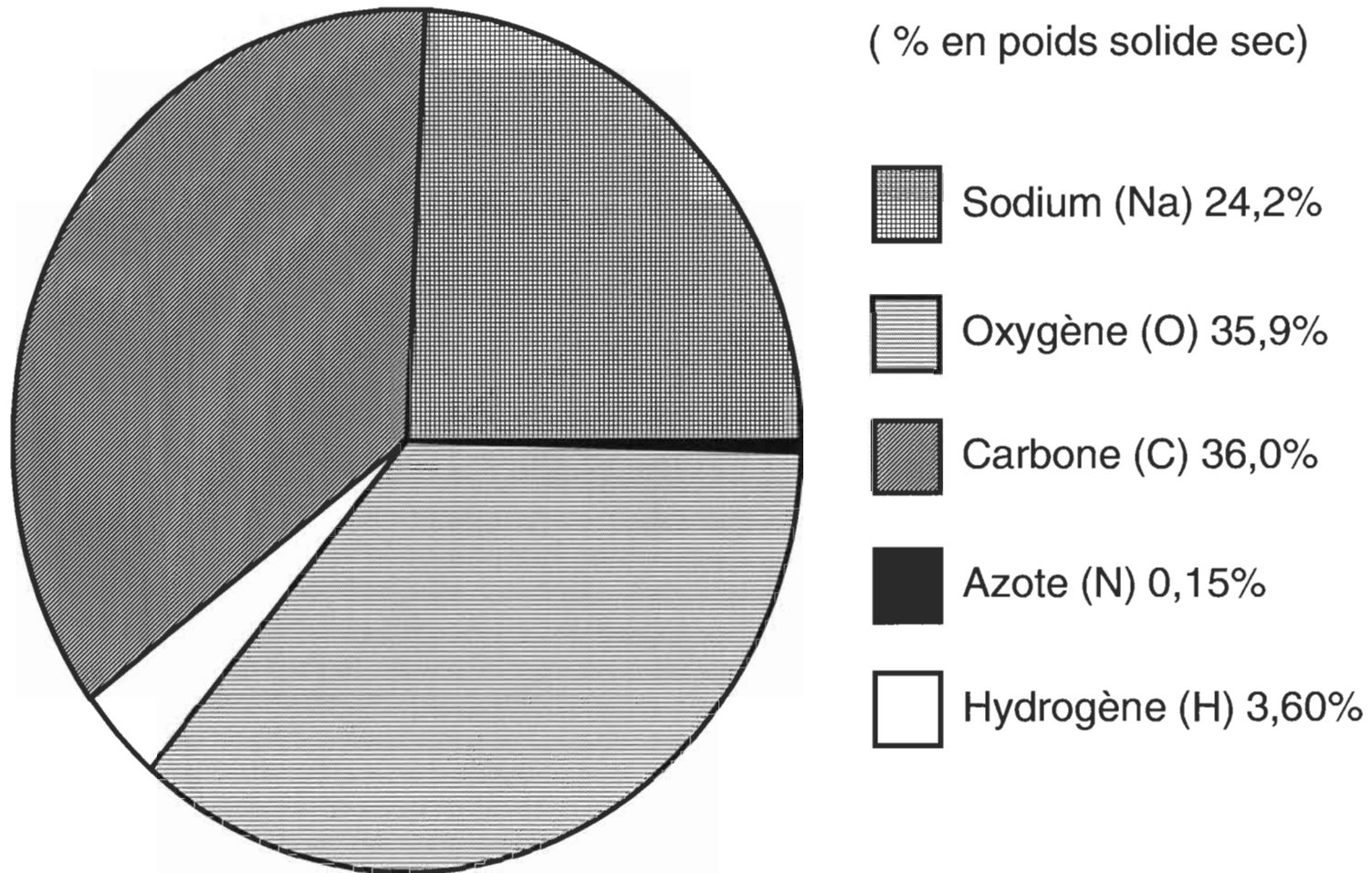


Figure 4.4 Pourcentage des éléments dans la liqueur noire

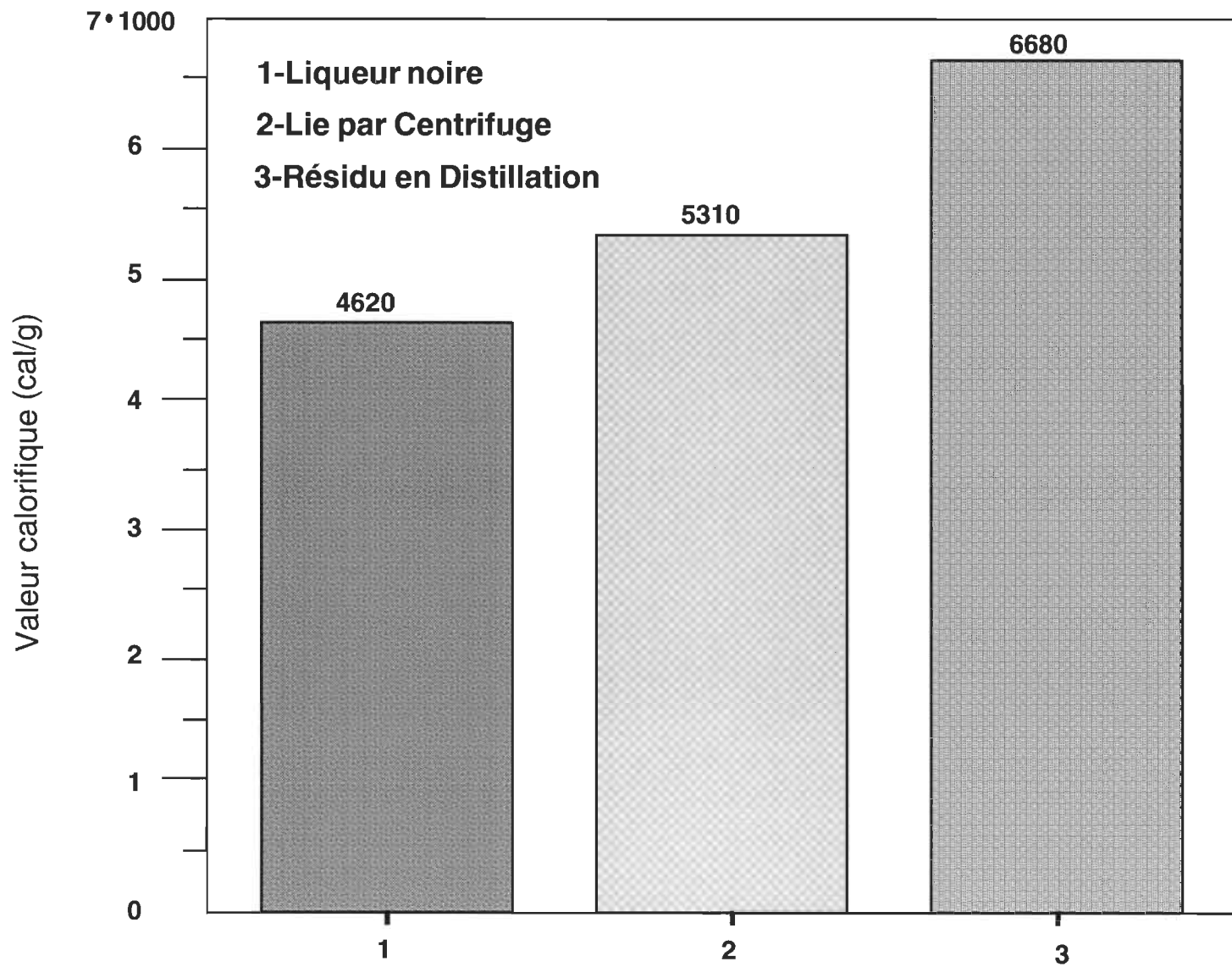


Figure 4.5 Valeur calorifique des trois échantillons des solides dissous

## 4.2 Caractéristique de la pâte

Les propriétés physiques du papier dépendent principalement de la structure du pâte, qui à son tour est incorporée dans la feuille. L'examen des propriétés physiques permettra de démontrer s'il y a ou non l'amélioration de la pâte lorsqu'on utilise de l'alcool récupéré. Cet examen permettra aussi de vérifier si le temps de cuisson plus long est bénéfique ou non pour maintenir des propriétés physiques et faire baisser le nombre de kappa. L'influence du retraitement en alcool sur les propriétés physiques sera aussi testée. De plus, il sera possible de vérifier et ainsi confirmer si l'alcool récupéré par la différente voie a le même effet sur la délignification.

Il est important de mentionner que la délignification n'est pas seulement la fonction de l'action de l'alcool. La soude caustique a aussi un rôle important (39). Cependant, l'utilisation exclusive de l'alcool qui est récupéré directement de la cuisson cause une importante augmentation de kappa, tel que indiqué par le tableau 4.3, en comparant la pâte 40-15-10 dont le nombre de kappa est de 36,1 avec la pâte 40-15-08 obtenue en utilisant de l'éthanol frais ayant un nombre de kappa de 20,0.

Tableau 4.3: Codifications des échantillons

Code d'échantillon		No. kappa
40-15-08	De l'éthanol frais.	20,0
40-15-09	L'éthanol récupéré et purifié par distillation.	34,4
40-15-10	L'éthanol récupéré directement de la cuisson.	36,1
40-15-12	L'éthanol récupéré directement et prolongement du temps de la cuisson à 180 min.	34,6

La pâte 40-15-09 est obtenue en utilisant de l'éthanol récupéré de la cuisson et ensuite purifié par distillation. On peut noter qu'une opération de purification de l'éthanol récupéré améliore légèrement le degré de délignification; le nombre de kappa est diminué seulement d'environ 1,5 points.

Une prolongation adéquate de temps de cuisson peut décroître le nombre de kappa. Une baisse de seulement 1,4 points est observée en prolongeant le temps de cuisson de 120 min. à 180 min. tel que démontré par la pâte 40-15-12.

En général, la pâte dont le nombre de kappa est grand contient une plus grande quantité de lignine et produit une plus grande dureté de la fibre, ainsi une moindre facilité à se faire raffiner. Afin de vérifier la réponse du raffinage des pâtes obtenues en utilisant de l'éthanol frais et de l'éthanol récupéré, une étude a été faite sur l'indice d'égouttage (CSF) après le raffinage à l'aide d'une pile laboratoire à cette fin (PFI), et les résultats sont montrés à la figure 4.6. il est à noter que pour toutes les pâtes, leurs CSF ne présentent pas beaucoup de différences entre les quatre échantillons, même si la quantité de lignine dans la pâte 40-15-08 est d'environ 60% de celle d'autres pâtes. À l'égard de l'effet sur la résistance de la pâte, il peut être donc stipulé que l'éthanol, soit frais ou récupéré, ferait prévaloir contre la teneur de la lignine dans la présente étude.

#### 4.2.1 L'indice d'éclatement

La figure 4.7 donne des résultats de l'indice d'éclatement des pâtes en fonction de la révolution de PFI. L'indice d'éclatement de la pâte avec de l'éthanol récupéré est à peu près de même grandeur que la pâte avec de l'éthanol frais. La pâte (40-15-12) obtenue avec de l'éthanol récupéré et ayant une heure de cuisson de plus a le plus haut de l'indice d'éclatement, tandis que la pâte (40-15-09) avec de l'éthanol distillé a le plus faible indice.



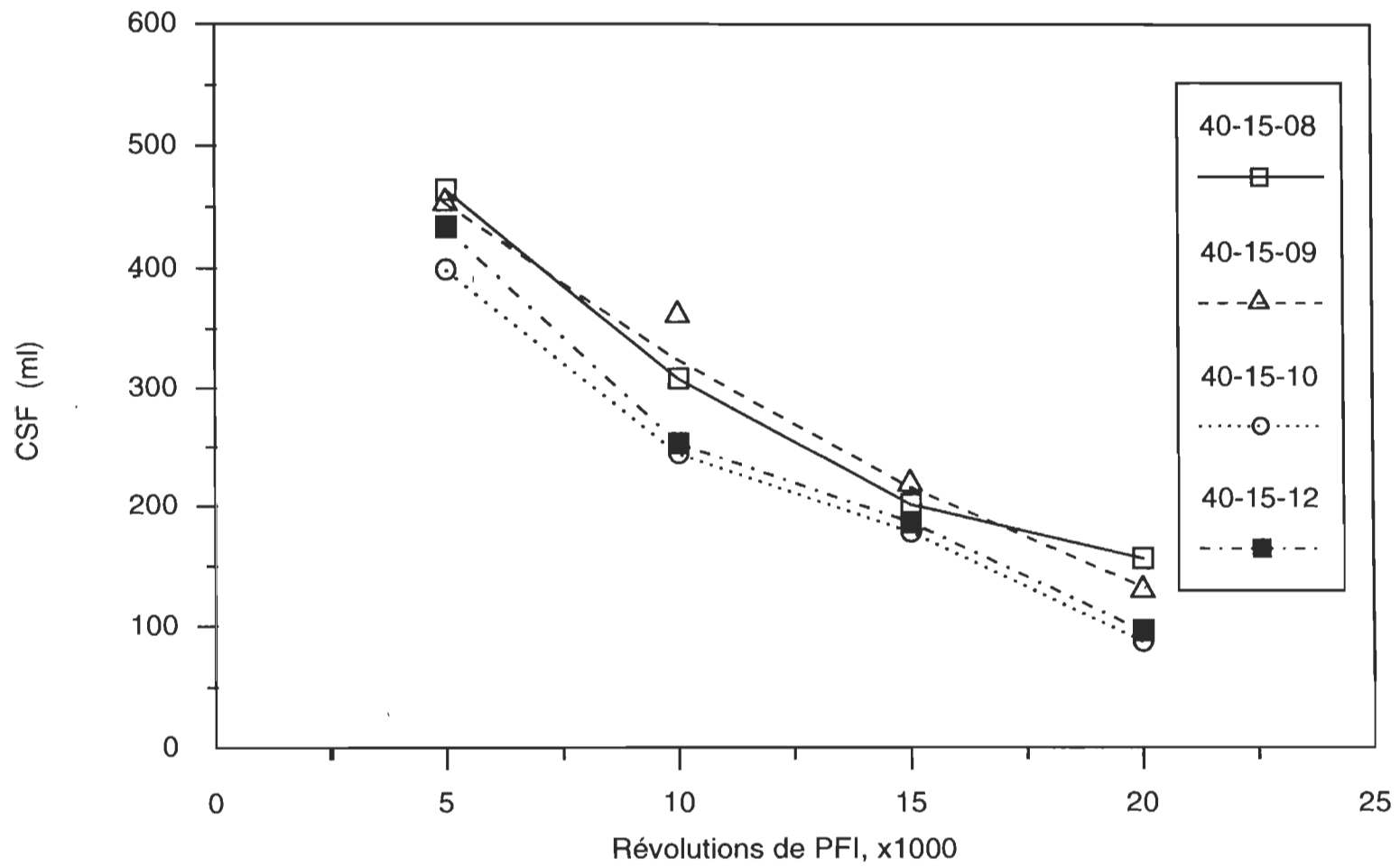


Figure 4.6 Indice d'egouttage en fonction du nombre des révolution

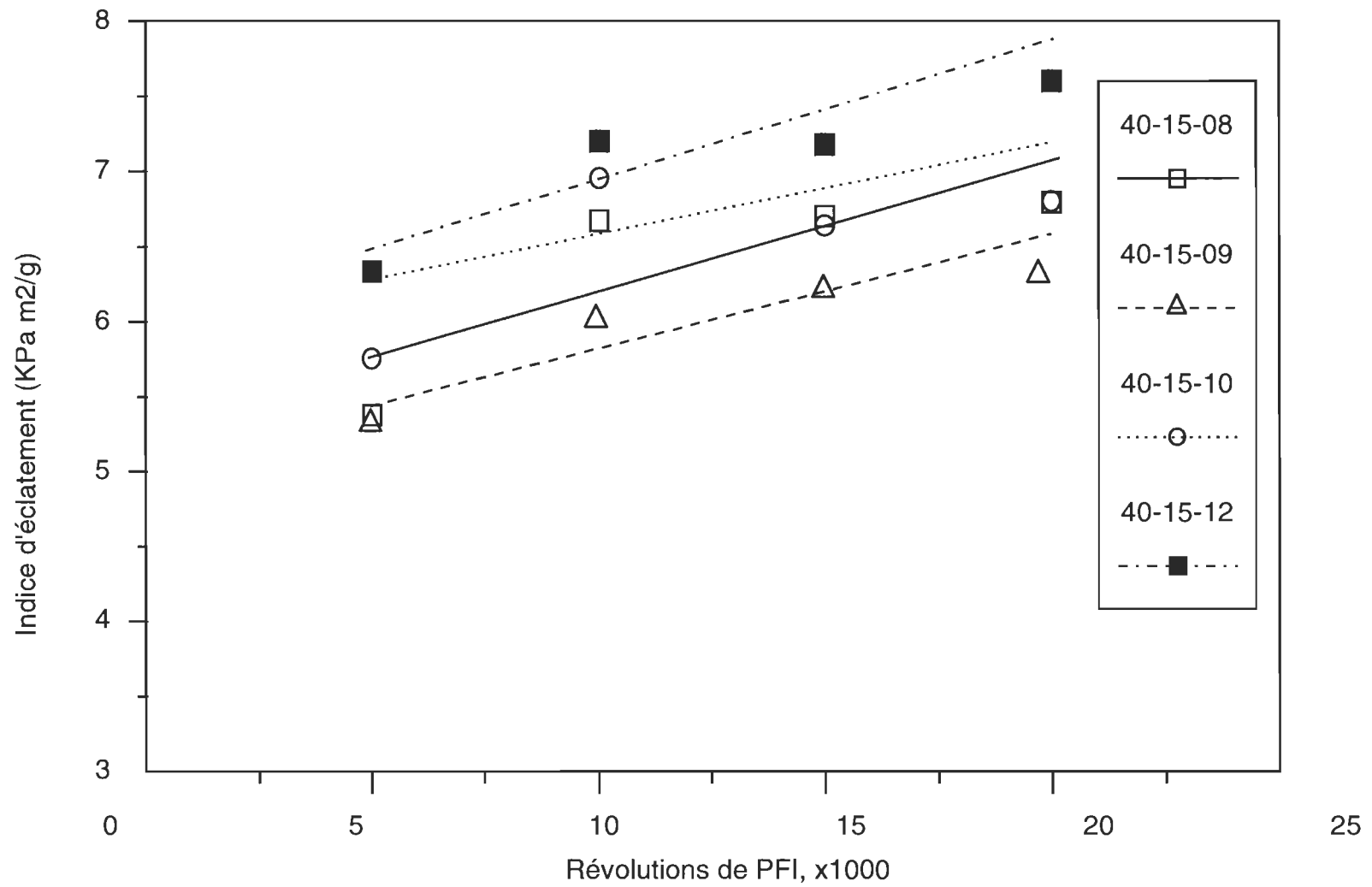


Figure 4.7 Indice d'éclatement des pâtes en fonction du nombre de révolution

Il nous semble que la réaction de la délignification est plus douce avec de l'éthanol récupéré qu'avec de l'éthanol frais et avec de l'éthanol distillé pendant la cuisson des copeaux. Cette particularité est expliquée par une différence dans la composition chimique de l'éthanol. Comme d'ailleurs on l'a expliqué, les liens  $\alpha$ -éther,  $\beta$ -éther et C-C sont brisés par la réaction chimique et solvolistique pendant la cuisson (60).

La pâte avec de l'éthanol frais: Le rôle de l'alcool est de solubiliser la lignine et d'empêcher la condensation (60). Selon le principe de la solubilité, la lignine qui se dissout dans l'alcool doit avoir la même structure de la rubanée que celle de l'éthanol. La lignine dissoute révèle des fragments en structure caténaire rectiligne qui est polarisée. Donc, la cellulose est disjointe et formée en rubanée. Ceci pourrait rendre les propriétés mécaniques de la feuille du papier inégales dans les deux sens, lorsque la feuille sera fabriquée sur une machine à papier.

La pâte avec de l'éthanol récupéré: Les structures de l'alcool récupéré à la figure 4.2, démontrent que la bande de  $-\text{CH}_3$  est découpée ou vrillée. La polarité de l'alcool n'est pas aussi forte comme avant. Ce changement conduit la lignine à se dissoudre à trois dimensions. Ensuite, les celluloses se sont séparées et forment la feuille en floculation. La fibre s'enchevêtre pour former des réseaux, alors la feuille qui sera fabriquée sur une machine à papier illustre les mêmes propriétés dans les sens (longitude et latitude).

La pâte avec de l'éthanol distillé: La distillation peut remettre la structure de l'alcool en ordre, mais cette remise en ordre n'est pas complète. Donc la formation des fibres est soit en rubanée, soit en géométrique. Ainsi, son indice d'éclatement est entre les deux autres.

#### 4.2.2 Longueur de rupture

La figure 4.8 illustre la longueur de rupture en fonction du raffinage. On obtient une longueur de rupture qui augmente avec l'utilisation de l'éthanol récupéré (40-15-

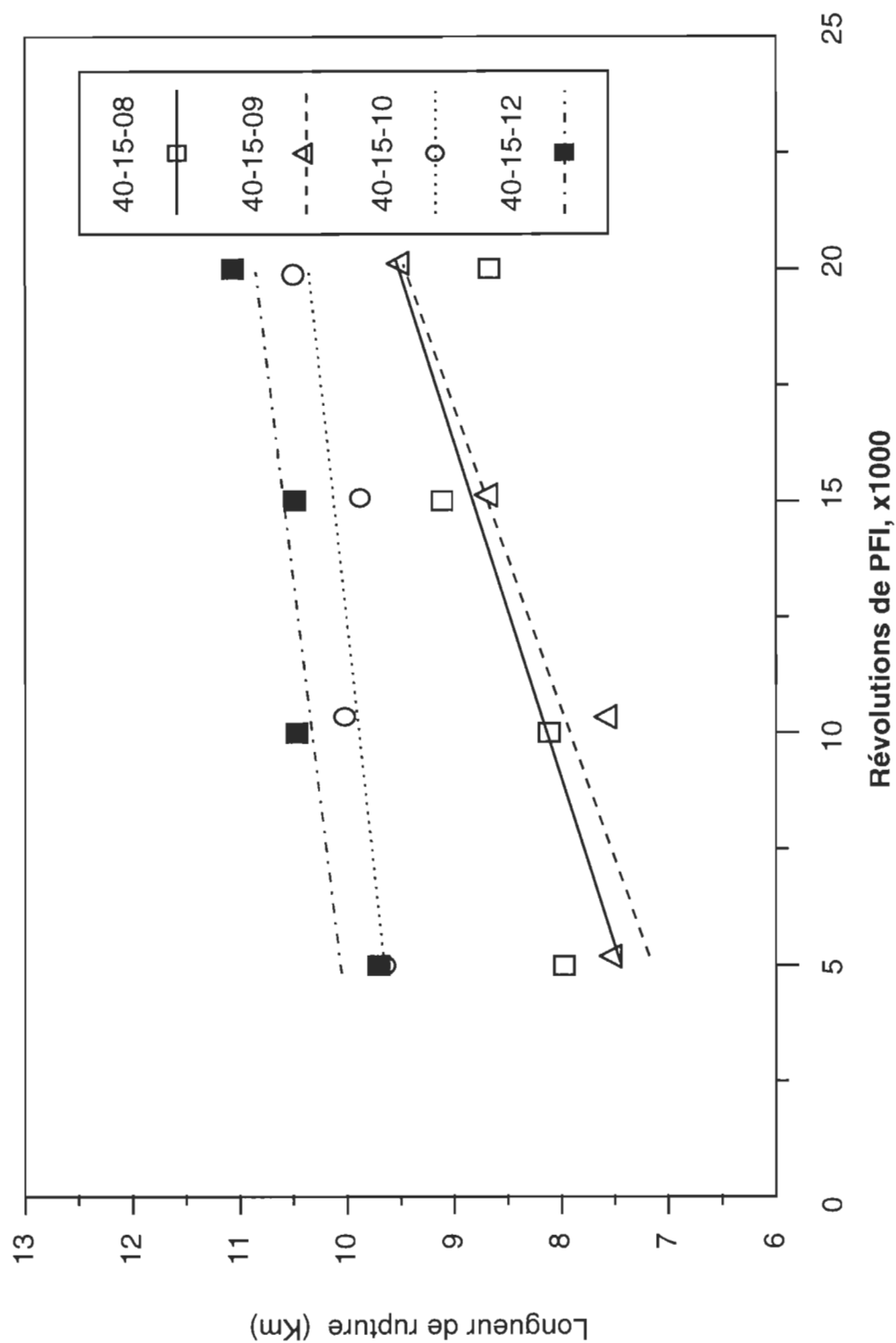


Figure 4.8 Longueur de rupture en fonction du nombre de révolution

10). On constate qu'avec cette sorte d'éthanol, une augmentation de temps de cuisson ne change pas beaucoup la longueur de rupture (40-15-12). La pâte avec de l'éthanol distillé (40-15-09) possède une longueur de rupture un peu plus faible que celle avec de l'éthanol frais (40-15-08). Sachant que la longueur de rupture varie linéairement avec l'orientation moyenne des fibres (60), on soupçonne que la mise en pâte avec de l'éthanol frais entraîne la production d'une pâte ayant un pourcentage élevé de fines après le raffinage, dû à la dureté des fibres causée par de l'éthanol. La longueur moyenne des fibres obtenue en utilisant de l'éthanol frais pourrait donc être plus courte que celle de l'éthanol récupéré. Conséquemment, l'éthanol récupéré ne diminue pas la longueur de rupture de la pâte, il la fait plutôt augmenter un peu.

L'indice d'éclatement et la longueur de rupture sont des propriétés de résistance qui dépendent en grande partie de la qualité et de la quantité des laissons interfibres, de la surface de contact et du niveau d'écrasement des fibres ainsi que de leur degré de fibrillation, tous ces facteurs jouent un rôle important dans le réseau fibreux. On note, aux figures 4.7 et 4.8, qu'une augmentation de la révolution du raffinage correspond à une amélioration de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture.

#### 4.2.3. Indice de déchirure

Une autre propriété importante pour caractériser les pâtes est l'indice de déchirure. Cette propriété dépend principalement de la longueur moyenne des fibres, de la résistance intrinsèque des fibres et des liaisons interfibres. L'alignement des fibres est aussi un facteur déterminant, il en résulte que les forces de liaison s'opposent. Par cette caractéristique, les ruptures des fibres seraient donc l'élément essentiel, ce qui est en accord avec le fait expérimental que les feuilles obtenues avec de la pâte très raffinée ont des indices de déchirure plus faibles, malgré de nombreuses liaisons interfibres, puisque les fibres sont brisées mécaniquement.

On remarque donc que l'indice de déchirure, à la figure 4.9, diminue avec le degré de raffinage (exprimé en révolutions de PFI). La pâte avec de l'éthanol frais

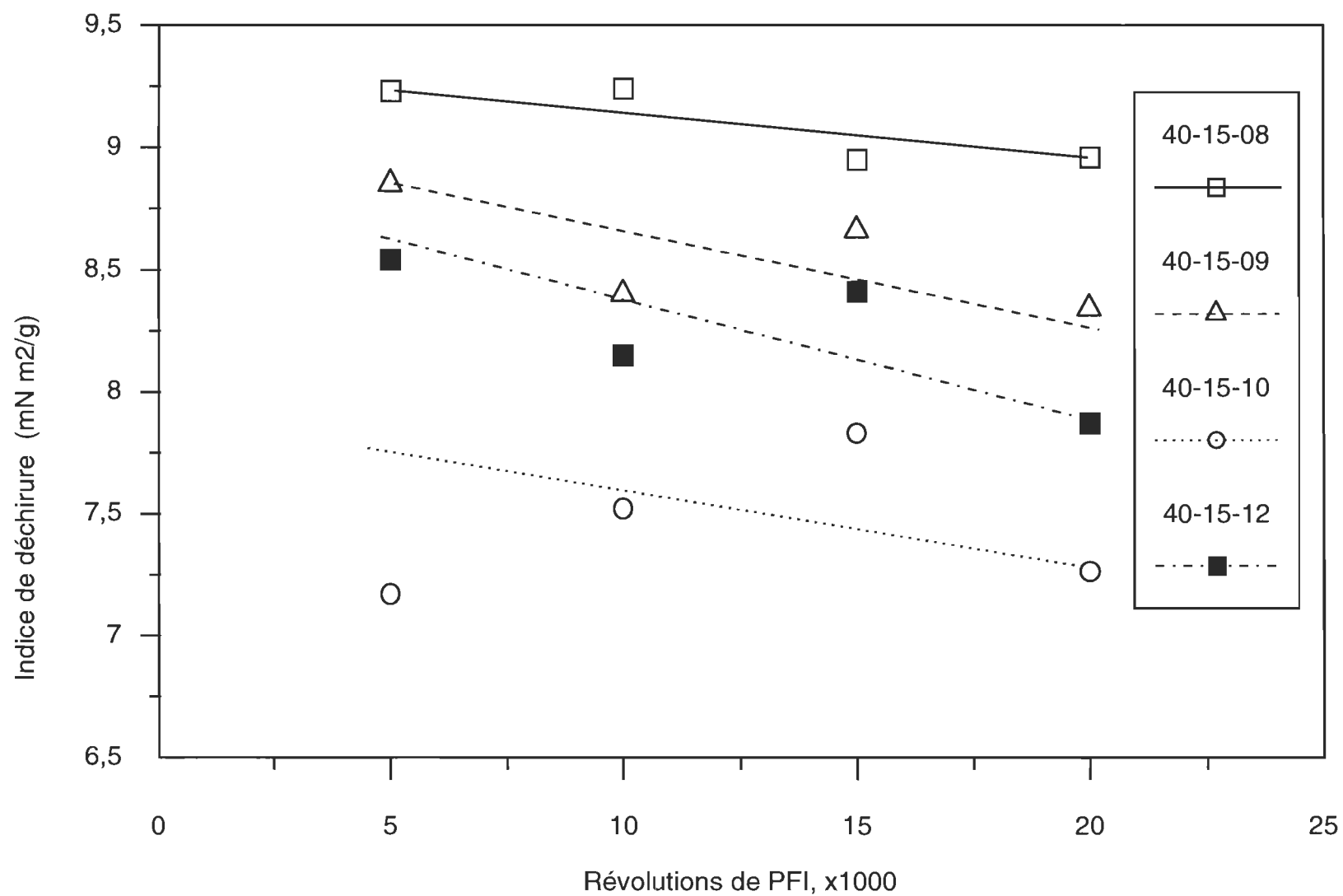


Figure 4.9 Indice de déchirure des pâtes en fonction du nombre de révolution

présente un indice de déchirure d'environ  $9,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$  avec une révolution de PFI de 20000. Les autres sortes d'éthanol, quant à eux, présentent des indices de déchirure inférieurs. Avec de l'éthanol récupéré, on obtient un indice de déchirure de  $7,88 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ , alors qu'avec de l'éthanol distillé l'indice de déchirure est de  $8,30 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ . On note que le temps de cuisson influence l'indice de déchirure si on fait la pâte avec de l'éthanol récupéré (40-15-10 et 40-15-12). Avec une heure de cuisson de plus, son indice de déchirure augmente environ une unité.

Avec ce procédé, en utilisant de l'éthanol récupéré sans distillation, la pâte de bouleau (40-15-10) montre un indice de déchirure inférieur comparativement aux pâtes 40-15-08 et 40-15-09.

#### 4.2.4 “Blancheur” (Réflectivité de la lumière bleue à 457 nm)

A la figure 4.10, on remarque que la pâte obtenue avec de l'éthanol frais montre une blancheur supérieure à la pâte obtenue avec de l'éthanol récupéré sans ou avec distillation. En effet, la pâte obtenue avec de l'éthanol frais possède une blancheur qui se situe entre 26,5% et 25,0% ISO tout dépendant de la révolution de PFI appliquée sur la pâte. Par contre, la pâte avec de l'éthanol récupéré sans distillation présente une blancheur variante entre 15% et 16,5%. Si on produit la pâte avec de l'éthanol distillé, sa blancheur présente environ 20,0% et 19,0% ISO. La blancheur initiale des pâtes est principalement attribuée à la présence des résidus de lignine dans les pâtes; ces résidus contiennent des groupes chromophoriques. Les matières extractibles du bois pourraient être également une source de coloration de la pâte.

Deux raisons pourraient expliquer ce phénomène de blancheur de la pâte: d'une part, la polarité de la liqueur avec de l'éthanol frais présente dans la pâte est supérieure à celle de l'éthanol récupéré, d'autre part, les matières extractibles du bouleau dans l'éthanol récupéré étant responsable de la coloration du bois seraient plus nombreuses que dans l'éthanol frais. Quand la pâte est produite avec de l'éthanol récupéré, la

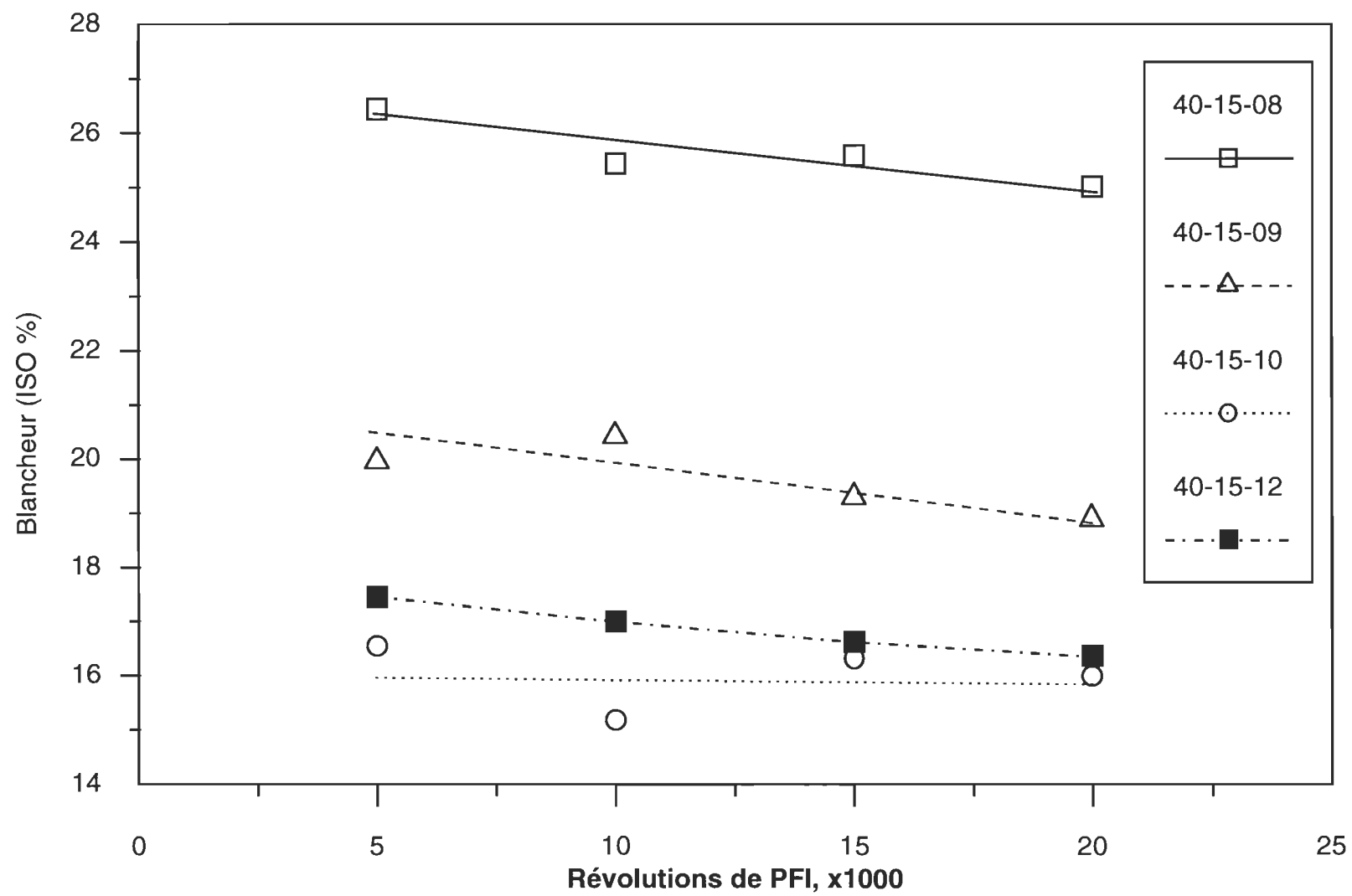


Figure 4.10 Blancheur des pâtes en fonction du nombre de révolution



réaction de délignification pourrait accentuer la coloration dans les fibres. Alors, le niveau de sa blancheur est beaucoup plus bas.

#### 4.2.5 Opacité

L'opacité d'une feuille de papier consiste à mesurer jusqu'à quel degré cette feuille empêche le passage de la lumière. L'opacité est affectée par presque tous les procédés touchant aux pâtes et papiers. Par exemple, l'opacité augmente avec l'accroissement du poids de base, de l'épaisseur du pourcentage de remplisse ou de la pâte mécanique et la quantité de couleur bleue, verte ou noire. Par contre, une augmentation de la blancheur, de la couleur jaune, du calandrage ou du degré de raffinage va diminuer l'opacité(7).

A la figure 4.11, on remarque que l'opacité augmente avec l'utilisation de l'éthanol récupéré car le degré de blancheur est plus bas que celui de la pâte avec de l'éthanol frais. En effet, la pâte avec de l'éthanol frais réduit l'opacité au plus bas niveau tandis que la pâte avec de l'éthanol récupéré montre l'opacité la plus forte. L'utilisation de l'éthanol distillé montre une opacité intermédiaire entre la pâte avec de l'éthanol frais et la pâte avec de l'éthanol récupéré sans traitement.

Par ailleurs, on remarque que la valeur de l'opacité est influencée par le nombre de révolutions de raffinage. Nous savons que le raffinage augmente le degré de liaison et la densité de la feuille à la condition que le poids de la feuille soit constant. Quand on accroît le degré de raffinage, il se produit une quantité appréciable de fines et la feuille obtenue est plus dense (moins de bouffant), d'où une réduction de la porosité. Alors l'épaisseur de la feuille devient plus mince. Le degré de l'opacité est défini comme le manque de lumière qui passe au travers de la feuille. La feuille plus mince peut laisser passer plus de lumière et c'est arrivé que les résultats des valeurs de l'opacité sont plus bas.

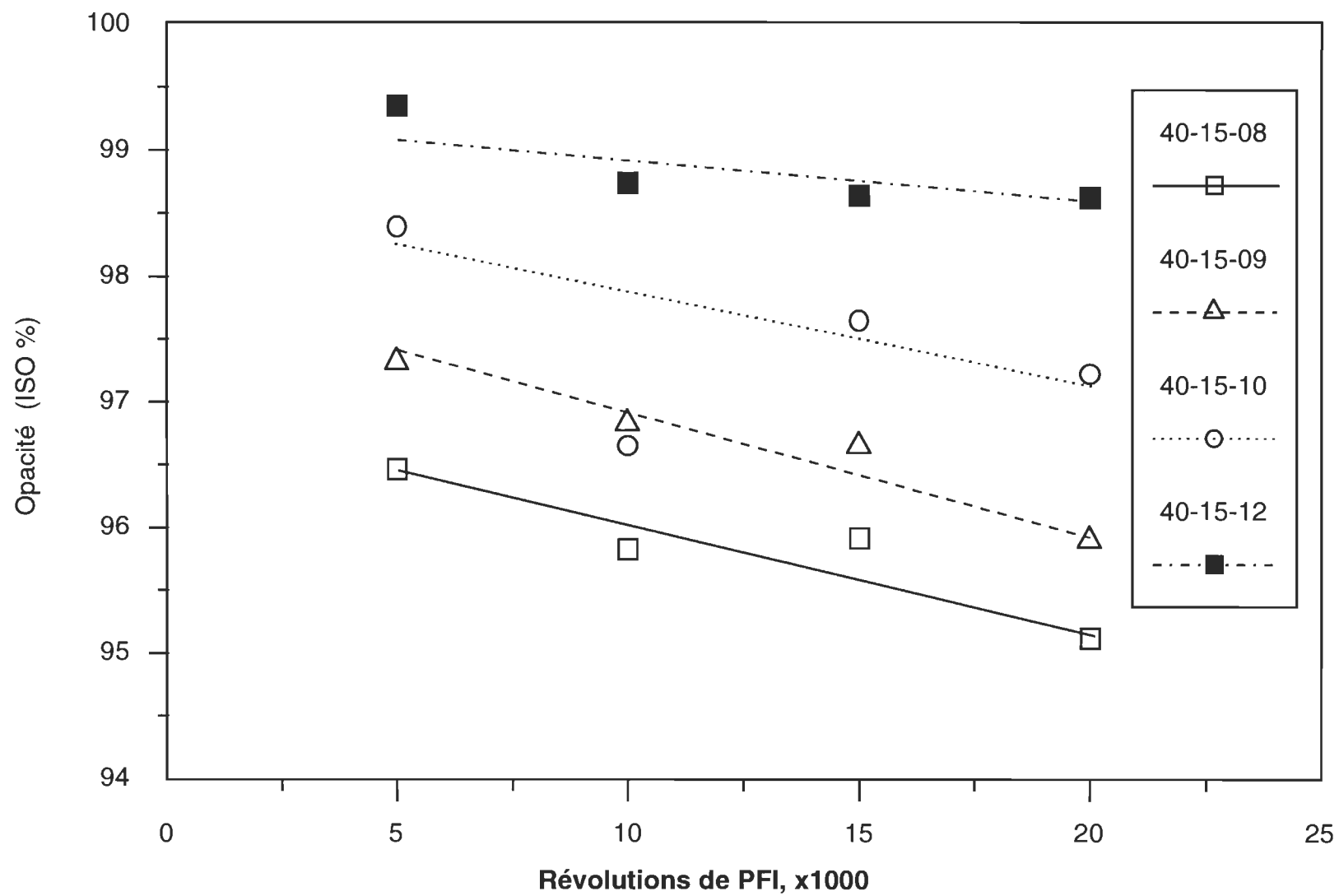


Figure 4.11 Opacité des pâtes en fonction du nombre de révolution

### 4.3 Blanchiment

L'étude sur le blanchiment par trois différents procédés (en séquences (C/D)EDED, CEDED et PP) a pour but d'examiner si des blancheurs supérieures peuvent être obtenues pour la pâte en éthanol frais (40-15-08) et la pâte en éthanol récupéré (40-15-12). Afin de vérifier aussi l'effet de différentes sortes d'éthanol sur des caractéristiques physiques des pâtes, nous avons évalué les résistances mécaniques des pâtes comme l'indice d'éclatement, l'indice de déchirure et la longueur de rupture. Les résultats ont été obtenus en employant un seul ensemble de conditions opératoires pour chaque procédé (se référer aux tableaux 3.4 - 3.6) puisque ce n'est pas l'objectif du présent travail d'optimiser ces procédés de blanchiment.

Le résultat du tableau 4.4 démontre que par le procédé (C/D)EDED les blancheurs de pâtes à l'éthanol frais et à l'éthanol récupéré ne présentent pas beaucoup de différences, les niveaux de blancheur sont de 82,9% ISO. pour la pâte avec de l'éthanol frais et 81,0% ISO. pour la pâte avec de l'éthanol récupéré.

Les résistances mécaniques sont comparables entre deux sortes de pâtes; les indices d'éclatement sont pratiquement égaux et les longueurs de rupture s'écartent approximativement d'une unité. La différence plus évidente qui existe entre ces différentes pâtes est leur indice de déchirure; la pâte avec de l'éthanol frais montre environ 2 unités de plus que la pâte avec de l'éthanol récupéré.

Tableau 4.4: Caractéristiques des pâtes blanchies à (C/D)EDED

Code d'échantillon	40-15-08	40-15-12(1)	40-15-12(2)
Blancheur ISO %	82,9	80,9	81,1
Opacité ISO %	76,4	76,1	73,5
Indice d'éclatement (kPa m <sup>2</sup> /g)	2,34	2,59	2,69
Indice de déchirure (mN m <sup>2</sup> /g)	12,2	9,9	10,4
Longueur de rupture (km)	5,3	6,0	6,5

Les résultats du procédé CEDED sont mis au tableau 4.5. En général, ils ne présentent pas beaucoup de différences sur les résistances des pâtes sauf les indices de déchirure. Il en est de même pour le résultat du procédé (C/D)EDED, l'indice de déchirure de la pâte avec de l'éthanol frais a environ 2 unités de plus que celui avec de l'éthanol récupéré.

Quant à la blancheur, les valeurs sont inférieures à 80% ISO., elles sont de 77,2% et 72,7% respectivement pour les pâtes en éthanol frais et en éthanol récupéré. Un examen des conditions opératoires de ce procédé relève que le dosage du chlore actif utilisé au premier stade de blanchiment a été déterminé avec un facteur de kappa de 0,15, tandis que le facteur pour le procédé (C/D)EDED est de 0,22. Évidemment, pour le procédé CEDED, la chloration n'est pas assez pour que la lignine soit suffisamment enlevée des pâtes, ce lui laisse une blancheur inférieure. Puisque les pâtes brutes possèdent différentes quantités en lignine (indiquée par leur nombre de kappa: 20,0 pour la pâte avec de l'éthanol frais et 34,6 pour celle de l'éthanol récupéré), il est normal que leur teneur en lignine résiduaire sont différente, ainsi que leur blancheur finale après le blanchiment.

Tableau 4.5: Caractéristiques des pâtes blanchies à CEDED

Code d'échantillon	40-15-08	40-15-12
Blancheur ISO %	77,2	72,7
Opacité ISO %	74,9	79,6
Indice d'éclatement (kPa m <sup>2</sup> /g)	2,8	2,6
Indice de déchirure (mN m <sup>2</sup> /g)	13,2	10,9
Longueur de rupture (km)	6,2	6,6

On a aussi essayé le blanchiment des pâtes avec le peroxyde d'hydrogène en deux stades (PP) de façon à chiminer l'utilisation des composés chlorés. Les résultats sur la pâte blanchie en deux stades PP sont résumés au tableau 4.6. Nous notons que les

blancheurs des deux pâtes peuvent atteindre 59,9% ISO. pour la pâte avec de l'éthanol frais et 51,8% ISO pour la pâte avec de l'éthanol récupéré. La différence pourrait être attribuée aux blancheurs différentes des pâtes brutes, parce que le blanchiment au peroxyde n'enlève aucune quantité de lignine très peu.

Tableau 4.6: Caractéristiques des pâtes blanchies à PP

Code d'échantillon	40-15-08	40-15-12
Blancheur ISO %	59,9	51,8
Opacité ISO %	79,3	83,7
Indice d'éclatement (kPa m <sup>2</sup> /g)	3,41	3,46
Indice de déchirure (mN m <sup>2</sup> /g)	8,42	8,97
Longueur de rupture (km)	6,44	6,96

En ce qui concerne les résistances mécaniques des pâtes, l'indice d'éclatement, l'indice de déchirure et la longueur de rupture ne présentent presque pas de différences entre les deux pâtes.

Cependant il vaut l'avis que l'indice d'éclatement et l'indice de déchirure sont réduits beaucoup après le blanchiment. Ceci pourrait attribuer à la sur-dégradation de la cellulose dans la présente étude où les conditions opératoires n'ont pas été optimisées. La raison pour ce phénomène de sur-dégradation pourrait expliquer par la réaction de pâte avec le chlore ou peroxyde; nous sommes bien connus que la pâte réagit avec le chlore ou peroxyde(67,68). Le chlore étant un électrophile fort, il réagit avec les composés organiques selon des réactions d'addition, de substitution et d'oxydation, de déplacement électrophile et de coupure des liens aryl- alcyl éther. Dans les cas de chloration/oxydation, le chlore/péroxyde en solution aqueuse peut réagir partiellement avec la cellulose. Il réagit à diverses positions sur le monomère enfermant des groupements carbonyles et carboxyles. Ensuite, les réactions (dissolution, enlèvement de la lignine chlorée et dégradation de la cellulose) peuvent avoir lieu sur la pâte chlorée ou oxydée à une plus grande échelle durant l'extraction alcaline (la réaction de

“peeling”). La réaction de “peeling” consiste en l’élimination successive du motif terminal réducteur des polysaccharides liés en  $1 \rightarrow 4$  et  $1 \rightarrow 3$ . Cette réaction contribue à réduire le degré de polymérisation de la cellulose ce qui en la dégradation du poids moléculaire de la cellulose. Ça c’est pourquoi l’indice de déchirure et l’indice d’éclatement des pâtes blanchies montent beaucoup plus basses que ceux des pâtes avant blanchiment.

Après cette étude, on peut constater que la pâte de solvolysé répond raisonnablement bien au blanchiment, soit avec les composés chlorés ou avec le peroxyde. L’éthanol récupéré n’influence pratiquement pas les résultats de blanchiment, en comparant avec l’éthanol frais.

## **CHAPITRE 5**

### **CONCLUSION**

A la lumière des résultats de la présente étude, on démontre qu'il existe des possibilités de récupérer et de réutiliser de l'éthanol dans les procédés. L'expérience prouve que l'utilisation de l'éthanol récupéré pourrait améliorer la plupart des propriétés papetières, telles que la longueur de rupture, l'indice d'éclatement et l'opacité. Par contre, on observe une diminution dans la blancheur et dans l'indice de déchirure.

Le procédé de mise en pâte avec de l'éthanol a permis de récupérer 85% en volume de l'éthanol employé initialement dans le système. Par la comparaison des degrés de délignification avec de l'éthanol frais et avec de l'éthanol récupéré (exprimé par le nombre de kappa obtenu après la cuisson), le dernier procédé montre une diminution dans la force de briser les liaisons intercarbones. Il ne peut donc enlever efficacement la lignine et le groupe de coloration, d'où une baisse du niveau de blancheur.

La valeur calorifique des solides dissous dans la liqueur usée se situe entre 4620 et 6680 cal/g, dépendant du moyen de récupération. Lorsque l'on considère l'utilisation de la liqueur usée comme combustible d'une chaudière, on tient compte de cet apport dans le bilan d'énergie.

Une étude préliminaire sur le blanchiment nous a permis d'obtenir des pâtes dont la blancheur a atteint un niveau de 81% avec la séquence de (C/D)EDED et 73% au CEDED. La pâte peut être blanchie au peroxyde d'hydrogène, un gain de blancheur

à l'ordre de 20-25 points a été observé avec un blanchiment en deux stades (PP). après le blanchiment, il n'y a pas de variation significative en propriétés physiques des pâtes obtenues avec de l'éthanol frais ou récupéré.

En conclusion, le procédé de mise en pâte chimique par solvolysé est une alternative potentielle du procédé conventionnel, surtout en vue de la protection de l'environnement. Le recyclage du solvant organique est faisable. Cependant, il est nécessaire d'étudier l'effet de nombreux recyclages sur la qualité de pâte pour assurer qu'il n'y a pas d'effet nuisible; il est également nécessaire d'étudier le moyen de récupérer les sous produits du procédé (lignine, carbonehydrates) et de développer leur usage. Il est souhaitable donc que l'étude soit poursuivie sous cet aspect.



## RÉFÉRENCES

1. Girad,R., “Mise en pâte sans soufre - Procédé de solvolysé”, M. Sc. Pâtes et Papiers, mémoire, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada pp1-82 (1993).
2. Anonym, “White Birch (*Betula papyrifera* Marsh.) ”, J. Pulp & Paper Sci. 18 (2): page couverture arrière (1992).
3. Hosie, R. C., “Arbres Indigènes du Canada”, édition Fides, Montréal, p160 (1980).
4. Direction des communications du Ministère des Forêts du Québec, “Ressource et industries forestières portrait statistique 1994”. Ministère des Forêts du Québec, pp21-24 (1994).
5. Koran, Z. “ Different processes can be used to enhance hardwood pulping quality”, Pulp & Paper Can. 90 (2): 18-20 (1989).
6. Koran, Z., “Physique des fibres et du papier” Note de cours de Université du Québec à Trois-Rivières, Chap.1 pp1-24 (1993).
7. Panshin, A. J., et Dezeew, C., “Textbook of wood technology”, McGraw-Hill Series, 4<sup>e</sup> éd., Montréal, pp127-160 (1980).
8. Jackson, M.,“Chemical pretreatment of chips in mechanical pulp production”, Pulp & Paper Can. 82(4):114 - 118 (1981).
9. Erro, S., “Wood chemistry, fundamentals and Applications ”, Academic Press, Inc., Montréal, pp1-82 (1981).
10. Aziz, S., McDonough, T., “Solvent pulping, promise and programs”, Tappi Journal, 71(2): 251-256 (1988).
11. Lora, H.L., Aziz, S., “Organosolv pulping: a versatile approach to wood refining”, Tappi Journal , 68(8):94-97 ( 1985).
12. Hergert, L.H., Pye, E. K., “Recent history organosolv pulping” , TAPPI Solvent Pulping Symp., Boston, pp9 - 26 (1992).

13. Laxen, T., "The characteristics of organosolv pulping discharges", *Paperi ja Puu.*, Vol 68(5): 417 (1987).
14. Heinrich, L., "Fiber properties of organocell pulps", *TAPPI Solvent Pulping Symp.*, Boston, pp41-43 (1992).
15. Schroeter, M.C., "Organocell simplifies the solvent pulping process", *TAPPI Pulping Conference*, Orlando, Vol . 2, pp645-654 (1991).
16. Brochure de Zellstoff GmbH. "The beginning of a New Era in the manufacture of pulp: The Bayerische Zellstoff GmbH paper mill project", (1992).
17. Patt, R., Kordsachia, O., et Knoblauch, J., "The ASAM Process-alkali sulfite, anthraquinone, methanol pulping", *Intl. Symp. Wood and Pulping Chem. Proc.*, Paris, Vol.1. p355 (1987).
18. Fuchs, Karl., "Chemical recovery system for an ASAM mill", *TAPPI Pulping Conference*, Vol 1. pp259-270 (1991).
19. Kordsachia, P.O., et al. "Lignin and carbohydrate reaction in alkaline sulfite anthraquinone, methanol (ASAM) pulping" , *Intl. Symp. Wood and Pulping chem.*, Melbourne Vol. 1 pp609-617 (1991).
20. Patt, R., "ASAM pulping plugged as future alternative to kraft process", *Pulp and Paper Journal*, 43(11): 29-30 (1990).
21. Kopfmann, K., "Conversion of an existing kraft pulp mill to an ASAM mill", *TAPPI Pulping Conference*, Orlando, Vol. 2. pp925-931 (1991).
22. Marton, R., Granzow, S., "Ethanol-alkali pulping ", *Tappi* 65(6):103-106 (1982).
23. John, C., Evans, W., "Repap plans alcohol pulping system at its New Castle kraft and LWC mill", *Pulp & Paper*, 61(11):75-77 (1987)
24. Harrison, R., "Repap produces high-quality pulp at Newcastel with Alcell process" , *Pulp & Paper*, 65(2):116-119 (1991).
25. Winner, S.R., Goyal, G. C., Pye, E.K., Lora, J.H., "Pulping of agriculture residues by the Alcell process", *TAPPI Pulping Conference*, Orlando, Vol. 1. pp435-439 (1991).
26. Cox, J., "Alcohol pulping moves from laboratory into the mill", *American Papermaker*, 51(1): 34-36 (1988).

27. Lora, J., Pye, E. F., "The Alcell Process— a proven alternative to kraft pulping ", Tappi Journal 74(3):113-118 (1991).
28. Lora, J., Pye, E. F., "The Alcell Process", TAPPI Solvent Pulping Symp., Boston, pp27-34 (1992).
29. Young, R. A., et al., "Pulping of wood with organic acids and esters", Tappi Journal 72 (4): 185-187 (1989).
30. Vanharanta, H., Kauppila, J., "Engineering aspects and feasibility of wood pulping process using Batelle-Genevas aqueous Phenol Process ", SPCI-84 Pulp & Paper Week Proc. Sweden, pp92-96 (1984).
31. Paszener, L., Cho, H.J., "Organosolv Pulping: acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification" Tappi Journal 72(2):135-142 (1989).
32. Yong, R. A., "Pulping of wood with organic Acids and esters" Tappi Journal 72(4): 185-187 (1989)
33. Young, R. A., Davis, J.L., et al., "Organic acid pulping of wood, part I: an overview of application" Intl. Symp. Wood and Pulping Chem., Vancouver, pp169-172 (1985).
34. Kleinert, T.N., Tayenthal, K.V., "Concerning new research on the separation of cellulose and incrustants of various woods", U.S. Patent 1,856,567, May (1932).
35. Kleinert, T.N., " Organosolv pulping and recovery process", U.S. Patent 3,585,104, June (1971).
36. Katzen, R., Fredrickson, R.E., Brush, B.F., "Alcohol pulping appears feasible for small incremental capacity", Pulp & Paper 54(8):144-149 (1980).
37. Rydholm, S.A., "Solvent pulping ", Pulping Processes, Interscience, New York, p672 (1965).
38. Smook, G. A., "Handbook for pulp and paper technologists Chapter I & II", CPPA. Montréal pp1-15 (1987).
39. Grace. T. M., et Malcolm, E. W., "Pulp and paper manufacture, Vol.5, alkaline pulping "Joint Textbook Committee of Paper Industry, CPPA, Montréal, Canada. pp39-44 (1989).

40. Bennacer, E.M., Kiruyshina, M.F., "Effect of organic solvents on cleavage of  $\beta$ -alkyl-o-arylic and glucosidic bonds kinetics", Intl. Symp. Wood and Pulping Chem., Raleigh, Poster, pp139-146 (1989).
41. Theodor, N.K., "Organosolv pulping with aqueous alcohol", Tappi 57(8): 99-102 (1974).
42. Anders, W. , "Unconventional pulping process", Zellstoff Papier 36(4): 124 (1987)
43. Norman, E., Leelo, O., et Ants Teder STFI. (Swedish Pulp and Paper Research Institute ) "Methanol-reinforced kraft pulping ", TAPPI Solvent Pulping Symp. Boston, pp51-59 (1992).
44. Jende, U.L., "The industrial-scale implementation of the Organocell process in Kelheim" , TAPPI Solvent Pulping Symp. Boston, pp79-85 (1992).
45. Muurinen, E., Sohlo, J., "Recovery of chemicals from organosolv wood-pulping processes", Intl. Symp. Wood and Pulping Chem., Raleigh, Poster, pp223-225 (1989).
46. Lora, J., Pye, E. K., "The Acell Process ", TAPPI Solvent Pulping Symp., Boston, pp27-34 (1992).
47. Boniface, A., "Chemical recovery in the alkaline pulping processes" éd., Green, R. P., and Hough, G., 3rd Edition, Atlanta, pp 1-4 (1992).
48. Monik, J. A., "Alcohol, their chemistry, properties and manufacture" Reinhold book Corporation, New York, pp52-364 (1968).
49. Chen, R., "Opérations fondamentales des pâtes et papiers Vol. I", Notes des cours de maîtrise, Centre de recherche en pâtes et papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, pp93-113 (1993).
50. Loppinet, V., "Chimie organique " Masson. , Paris., pp159-169 (1990)
51. Philips. B.jr., et. al., "Organic Chemistry "chap. 11, Allyn and Bacon, Inc. Boston, (1978).
52. Wade, L. G., "Organic chemistry", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, pp407-416 (1987).
53. Slater, C. D., Nyberg, D. G., "Infrared Spectroscopy", Willardgrant Press, Boston, Massachusetts, pp1 -35 (1974).

54. Monik, J. A., "Alcohol, their chemistry, properties and manufacture" Reinhold book Corporation, New York, USA.,pp 558-580 (1968).
55. Niemelä, K., "Organic compounds in birch kraft black liquor", Intl. Symp. Wood and Pulping Chem., Melbourne, Vol 2, pp313-317 (1991).
56. Ivanow, T., Robert, A., "Delignification par solvolysé: rôle du solvant et de divers additifs", Intl. Symp. Wood & Pulping Chem. Paris, Vol 2:189-192 (1987).
57. Poppius, K., Brunow, G., "Enhanced  $\beta$ -ether cleavage of lignin model compounds by anthrone and anthrahydroquinone", 6th Intl. Symp. Wood and Pulping Chem., Melbourne, Vol 1 pp119-120 (1991).
58. Grace, T. M., et Malcolm, E. W., "Pulp and paper manufacture, Vol.5, alkaline pulping " Joint Textbook Committee of Paper Industry, CPPA, Montréal, Canada. pp39-44 (1989).
59. Goyal, C.C., "Kinetics of delignification and lignin characteristics in autocatalyzed organosolv pulping of hardwood", 6th Intl. Symp. Wood and Pulping Chem., Melbourne, Vol. 1 pp205-212 (1991).
60. Taneda, H., Hosoya, S., et. al, "Behavior of lignin-hemicellulose linkages in chemical pulping", Intl. Symp. Wood and Pulping Chem., Melbourne, Vol. 1 pp117-118 (1991).
61. Kaj Forss, P-E.S., et Kokkonen, R., "The composition of birch lignin fractionation of lignosulphonates and lignosulphonate-carbohydrate compounds", Intl. Symp. Wood and Pulping Chem., Melbourne, Vol.1 pp23-26 (1991).
62. Jürgen, P., "Characterization of hemicelluloses from organosolv pulping", Intl. Symp. Wood and Pulping Chem., Melbourne, Vol. 1 pp21-25 (1991).
63. Kokta, B., "Chimie du bois et des dérivés, Chap. 10", Notes des cours de maîtrise de UQTR., pp45-47 (1992).
64. Erro, S., "Wood chemistry, fundamentals and Applications ", Academic Press, Inc., Montréal, pp130-132 (1981).
65. Adams, T.N., "Black liquor combustion", Chap. XX, Pulp and Paper Manufacture: Vol. 5 - alkaline pulping , éd., T.M. Grace & E.W. Malcolm, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, CPPA, Montréal p537 (1989).

66. Green, D.W., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6<sup>e</sup> éd., McGraw-Hill, New York, pp1-19 (1984).
67. Daneault, C., "Blanchiment des pâtes, Vol. 1", Notes des cours de maîtrise, Centre de recherche en pâtes et papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, chap 3 et chap 8 (1992).
68. Cronlund, M., Powers, J., "Bleaching responses of Alcell organosolv pulps using conventional and nonchlorine bleaching sequences", TAPPI Pulping Conference, Orlando, pp547-552 (1991).